

# ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 28 JUIN 1948.

PRÉSIDENTE DE M. CHARLES JACOB.

---

## MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le PRÉSIDENT souhaite la bienvenue à M. GIOVANNI LAMPARIELLO, Professeur à l'Université de Messine, qui assiste à la séance.

EMBRYOGÉNIE VÉGÉTALE. — *Embryogénie des Papilionacées. Développement de l'embryon chez le Vicia Faba L. (Faba vulgaris Moench).* Note (\*) de M. RENÉ SOUÈGES.

Le problème de phylogénie et de systématique qui s'est posé pour l'Ers <sup>(1)</sup> et pour la Lentille <sup>(2)</sup>, et que l'embryogénie a permis de résoudre, se pose également au sujet de la Fève. Quelles sont les relations de cette plante avec les autres Viciées ? Peut-elle être considérée comme le représentant d'un genre particulier différent du genre *Vicia* auquel on la rattache le plus souvent ? Les caractères différentiels que l'on invoque pour la définir sont purement superficiels et nullement concluants. Ce sont presque exclusivement des caractères de dimensions. Tout est grand chez la Fève : l'herbe est robuste ; les folioles sont de grande taille ; les fleurs blanches avec ailes noires sont très développées ; les gousses, charnues, gonflées, atteignent 10 à 20 cm de longueur ; les graines, élargies, sont longues de 2 à 3 cm. L'embryon lui-même, à tous les stades de son développement, se montre presque deux fois plus gros que celui des autres Viciées. Reconnaissons que toutes ces particularités n'ont qu'une valeur tout à fait relative et ne peuvent nullement nous renseigner sur les parentés véritables de la plante. A cet égard, peuvent seules apporter la solution du problème les lois selon lesquelles naissent aux dépens les unes des autres, s'unissent et s'organisent les cellules qui, tout primordialement, se partagent les potentialités spécifiques et contribuent, en se multipliant, à la génération de toutes les formes et de toutes les structures.

---

(\*) Séance du 21 juin 1948.

(1) R. SOUÈGES, *Comptes rendus*, 223, 1946, p. 838.

(2) P. CRÉTÉ, *Comptes rendus*, 226, 1948, p. 590.



La tétrade première (fig. 1 à 3) et le proembryon octocellulaire (fig. 4) s'édifient, chez la Fève, comme chez les *Vicia* <sup>(3)</sup>. Comme chez les *Vicia* encore, et, en outre, comme chez l'*Ervum hirsutum*, les *Orobis* <sup>(4)</sup> et le *Lens esculenta*, les deux cellules juxtaposées, produites par la cellule basale, et les deux cellules également juxtaposées, engendrées par la cellule-fille inférieure de la cellule apicale, restent indivises et se transforment en vésicules plurinucléées représentant le suspenseur proprement dit. Les deux



Fig. 1 à 41. — *Vicia-Faba* L. — Les principaux termes du développement de l'embryon. *ca* et *cb*, cellules apicale et basale du proembryon bicellulaire; *cc*, cellule-fille supérieure de *ca*, donnant l'embryon proprement dit; *cd*, cellule-fille inférieure de *ca* ou les deux vésicules plurinucléées supérieures; *q*, quadrants; *l* et *l'*, octants supérieurs et inférieurs; *ph*, partie hypocotylée; *h*, massif hypocotylé. Les figures 13 et 14 représentent les deux coupes voisines d'un même embryon; il en est de même des figures 15 et 16, 17 et 18, 25 et 26, 27 et 28. G. = 150.

cellules juxtaposées du sommet, résultant de la segmentation ordinairement verticale de la cellule-fille supérieure de la cellule apicale, se divisent le plus souvent, l'une par une cloison transversale (fig. 6 à g.), l'autre par une paroi verticale (fig. 8 à g.). Il en résulte quatre quadrants groupés en tétraèdre (fig. 8, 9), dont l'un, placé au sommet, paraît correspondre à une cellule épiphysaire (fig. 9). Dans beaucoup de cas, cependant, les parois séparant les quadrants, plus ou moins inclinées, plus ou moins rapprochées du plan vertical méridien, font apparaître des éléments plus ou moins régulièrement groupés autour de l'axe vertical, leurs noyaux se plaçant sensiblement au même niveau (fig. 10, 11, 12).

(<sup>3</sup>) R. SOUEGES, *Comptes rendus*, 223, 1946, p. 389; P. CRÈTE, *Ibid.*, 223, 1946, p. 921.

(<sup>4</sup>) R. SOUEGES, *Comptes rendus*, 223, 1946, p. 60 et p. 493.



Dans ce cas, les quatre quadrants se divisent transversalement et engendrent 8 octants distribués en deux étages *l* et *l'* (fig. 17, 18, 21); en 15 et 16, l'un de ces quadrants est encore indivis. Le mode de constitution des octants dont rendent compte les figures 13 et 14, intéresse des formes dont les quadrants sont disposés comme le montrent les figures 8 ou 9. Les deux quadrants superposés que l'on voit en 13, correspondent aux deux quadrants visibles à droite de la figure 8 ou à gauche de la figure 9; les quatre octants déjà constitués en 14 dérivent du cloisonnement transversal des quadrants figurés à gauche de la figure 8 ou à droite de la figure 9. En 19, les deux quadrants, tels qu'ils apparaissent à gauche de la figure 9, se sont seuls divisés pour engendrer les quatre octants que l'on voit à droite, tandis que les deux autres quadrants sont encore indivis. En 22, ces deux derniers se sont à leur tour segmentés pour donner une tête embryonnaire nettement octocellulaire.

Les figures 23 à 33 permettent de se rendre compte des directions que prennent les cloisons dans l'intérieur des octants. A cet égard, les formes représentées en 23, 27, 30 et 31 se rattacherait à celles de la figure 21 qui offre une disposition nette des octants en deux étages; les proembryons figurés en 25, 26, 29 dériveraient plutôt des proembryons représentés en 19, 20, 22, compte tenu de la tendance à la régularisation qui se produit le plus souvent et qui ne permet pas de reconnaître les limites exactes des blastomères précédents, quadrants et octants. En 31, 32, 33, on peut assister à la génération des deux assises *ph* et *h*, génératrices l'une de la partie hypocotylée, l'autre du massif hypophysaire.

A partir de ce moment, toute différenciation intérieure s'efface; l'embryon change de symétrie; il s'élargit dans le plan correspondant à la cloison verticale de séparation des deux vésicules *cd*; il prend, dans ce plan, la forme dite *en biseau*, d'une manière cependant bien moins accentuée que chez les *Vicia* (fig. 34, 36, 38). Dans les coupes longitudinales perpendiculaires à la cloison de séparation des deux vésicules, l'embryon prend une forme oblongue (fig. 35, 37, 39), allongée vers le bas, la partie amincie se logeant entre les deux vésicules. Peu après, les cotylédons apparaissent (fig. 41); à cette même période, on peut parfois nettement distinguer le groupe hypophysaire aux dépens duquel vont se constituer la région des initiales et la portion médiane de la coiffe.

En somme, la Fève offre avec les Vesces des analogies indiscutables. La tétrade *première* (fig. 3) se rapporte à la catégorie *C*, et la tétrade *seconde* (*cc + cd*, fig. 4) à la catégorie *A*, dans les deux cas; les quadrants et les octants se constituent selon des processus tout à fait comparables, accompagnés des mêmes variations; le proembryon avant la naissance des cotylédons subit les mêmes déformations. Comme le démontrent les lois du développement à tous les degrés, la Fève est bien un *Vicia* et il n'apparaît nullement nécessaire de considérer cette plante comme le représentant d'un genre particulier en la désignant sous le binôme de *Faba vulgaris*. Il importe cependant de faire remarquer qu'elle présente beaucoup de formes d'aspect irrégulier, qui dérivent d'une disposition tétraédrique des quadrants et qui seraient comme des termes de transition allant du 9° au 10° groupe embryogénique.



CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur la teneur en rubidium de diverses familles de Phanérogames.* Note (\*) de MM. **GABRIEL BERTRAND** et **DIDIER BERTRAND**.

Les recherches que nous avons effectuées sur un grand nombre de plantes n'ont pas seulement apporté la preuve que le rubidium accompagne le sodium et le potassium dans toutes les espèces végétales <sup>(1)</sup>, elles ont fait ressortir une différence quantitative importante entre les Phanérogames et les Cryptogames. Tandis que les recherches portant sur 105 espèces du premier groupe nous ont fourni, en moyenne, 20<sup>mg</sup> de rubidium par kilogramme de matière sèche, dans 92 espèces du second groupe nous en avons rencontré 6 fois plus, soit 120<sup>mg</sup>. En examinant davantage cette remarquable différence, nous avons été conduits à découvrir que, parmi les Cryptogames, il y en a qui renferment des proportions aussi extraordinairement élevées qu'un gramme et même un gramme et demi de rubidium par kilogramme de poids sec <sup>(2)</sup>.

Des différences quantitatives intéressantes sont apparues aussi parmi les Phanérogames. Il a semblé, notamment, que les Crucifères étaient plus riches que les Légumineuses et les Graminées <sup>(3)</sup>, trois familles dont l'importance en Agriculture est comme on sait prédominante.

Mais nous n'avions examiné à ce moment qu'un nombre trop limité d'espèces pour formuler davantage qu'une opinion provisoire.

Vu l'intérêt de la question au point de vue théorique et, sans doute, un peu plus tard, au point de vue pratique, nous avons décidé, malgré le labeur auquel cela nous entraînait, de récolter et d'analyser un nombre de plantes phanérogames beaucoup plus grand encore que celui sur lequel avaient déjà porté nos recherches.

En outre, pour obtenir des résultats répondant le mieux possible au but le plus général que nous poursuivons, qui est la connaissance de la composition chimique comparée des espèces vivantes, nous avons écarté, cette fois, l'examen des organes séparés, nous avons opéré sur la partie aérienne entière de chaque espèce, récoltée par section du collet au moment de la floraison.

Un petit nombre de ces plantes provenait du jardin de l'Institut Pasteur à Paris et quelques-unes du Muséum d'Histoire naturelle et de l'École d'Agriculture de Grignon; mais, de beaucoup, le plus grand nombre a été

---

(\*) Séance du 21 mai 1948.

(1) *Comptes rendus*, 219, 1944, p. 325 et *Erratum ibid.*, p. 632; mémoire in : *Ann. Inst. Past.*, 72, 1946, 416-424 et *Ann. agron.*, 16, 1946, p. 1-7.

(2) *Comptes rendus*, 222, 1946, p. 572 et mémoire in : *Ann. Inst. Past.*, 73, 1947, p. 797-804 et *Ann. agron.*, 17, 1947, p. 323-329.

(3) *Comptes rendus*, 222, 1946, p. 423 et mémoire in : *Ann. Inst. Past.*, 73, 1947, p. 472-478 et *Ann. agron.*, 17, 1947, p. 149-155.



récolté dans les conditions naturelles de croissance au cours de nos excursions en 1946 et 1947, soit dans les bois de Meudon, les forêts de Saint-Germain et de Fontainebleau, soit dans les environs de Fumel (Lot-et-Garonne), de Châteauneuf-les-Bains (Puy-de-Dôme), de Vichy (Allier), de la Malvergne (Vendée) et du Finistère.

Les espèces rassemblées sont surtout des espèces herbacées, annuelles ou vivaces, les plus abondantes en nombre, mais il y en a aussi des sous-frutescentes et des ligneuses. Elles ont été recueillies dans des habitats très variés : parfois sur des murs ou parmi des rochers, dans des lieux très secs ou des prés humides, dans des champs, des bois, au bord de mares, de ruisseaux ou de rivières. Suivant les régions, le sol était plus ou moins pourvu d'humus, de calcaire, d'argile ou de silice. De sorte qu'en définitive, la plus grande variété possible des représentants de la population végétale de notre pays a été étudiée.

Dans nos précédentes publications figuraient, à côté de celles d'organes séparés, les analyses de 65 espèces de plantes phanérogames effectuées sur la partie aérienne tout entière, récoltée au moment de la floraison. Nos nouvelles recherches portent ce nombre à un peu plus de 280. Et comme certaines espèces ont été récoltées intentionnellement dans deux localités différentes et, par suite, analysées autant de fois, c'est sur un total d'environ 300 récoltes et analyses que reposent les conclusions formulées aujourd'hui.

Résumons d'abord en un tableau les résultats obtenus. Ne sont énumérées dans ce tableau que les familles dont nous avons étudié au moins dix espèces ; les autres sont rassemblées sous la rubrique : autres familles. Les proportions moyennes de rubidium trouvées sont exprimées en milligrammes par kg sec.

	Nombre d'espèces.	Rubidium.
<i>Monocotylédonés.</i>		
Graminées.....	29	11,9
Autres familles.....	26	20,2
<i>Dicotylédonés.</i>		
Renonculacées.....	13	18,4
Crucifères.....	22	24,4
Légumineuses.....	21	18,8
Caryophyllées.....	11	31,2
Rosacées.....	10	12,7
Ombellifères.....	11	25,0
Composées.....	33	17,3
Scrofulariées.....	10	13,0
Labiées.....	15	11,2
Autres familles.....	56	20,6

En calculant, pour l'ensemble des deux classes de Phanérogames, soit pour



les 280 espèces examinées, la teneur moyenne en rubidium, on trouve  $18^{\text{mg}},9$  par kg sec, ce qui permet d'observer qu'il y a : chez les Monocotylédones, une famille relativement pauvre, celle des Graminées (29 espèces) avec  $11^{\text{mg}},9$ , et chez les Dicotylédones, une famille non moins pauvre, celle des Labiées (15 espèces) avec seulement  $11^{\text{mg}},2$ .

Inversement, on trouve chez les Dicotylédones trois familles dont la teneur moyenne en rubidium est très au-dessus de la moyenne : les Crucifères (22 espèces) avec  $24^{\text{mg}},4$ , les Caryophyllées (11 espèces) avec  $31^{\text{mg}},2$ , et les Ombellifères (11 espèces) avec  $25^{\text{mg}}$ .

Les Légumineuses (21 espèces) occupent une place très voisine de la moyenne générale avec  $18^{\text{mg}},8$  (au lieu de  $18^{\text{mg}},9$ ).

Il est possible qu'en analysant un nombre encore plus grand d'espèces, on change quelque peu les moyennes que nous avons trouvées, mais si l'on observe, comme on pourra le faire en examinant les tableaux détaillés contenus dans un prochain mémoire, que nous avons étudié la plupart des espèces végétales les plus répandues, il est peu probable que les conclusions formulées plus haut soient profondément changées en ce qui concerne la flore dominante de notre pays, principalement au point de vue des espèces communes et des espèces cultivées.

Il ne paraît peut être pas extraordinaire que des espèces végétales distinctes, récoltées en divers lieux, renferment dans leurs tissus des proportions différentes de rubidium, mais il est plus remarquable que des groupes d'espèces, appartenant à des familles bien caractérisées par la forme et l'anatomie de leurs organes manifestent, même développées en des habitats différents, une attraction de grandeur déterminée et en quelque sorte typique pour un élément, ici le rubidium.

Pour nourrir l'homme et les animaux, l'agriculture s'adresse principalement à des plantes appartenant aux familles des Graminées, des Crucifères et des Légumineuses.

Les facultés de fixation de rubidium, si nettement différentes chez les espèces de ces trois familles, ne peuvent manquer de retenir l'attention de ceux qui s'intéressent aux rapports existant entre le sol et les plantes cultivées.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Entraînement d'un liquide visqueux dans un vase annulaire.* Note de M. **GEORGES BOULIGAND.**

1. Devant les efforts actuels à tendances très diverses concernant la théorie de la viscosité, subsistent des questions d'existence, relatives aux systèmes pouvant remplacer celui de Navier (complété par  $\text{div } V = 0$ ) quand, par une intégration, on en fait disparaître le laplacien du champ  $V$ . On peut supposer, entre autres, qu'on applique le théorème de la résultante cinétique à tout



volume fluide  $\Omega$  arbitraire prélevé sur  $L$  <sup>(1)</sup>, et que l'on envisage la classe  $\Gamma$  des solutions  $V(P, t)$  telles que les composantes de  $V$  aient leurs douze dérivées premières continues par rapport à  $(P, t)$ . Dans un esprit voisin des travaux de M. Jean Leray <sup>(2)</sup>, se pose la question d'existence de telles solutions, admise implicitement quand on en vient par exemple à appliquer le théorème des forces vives <sup>(3)</sup>.

2. Malgré cela, gardent leur intérêt les recherches sur cas particuliers, conditionnées par ce point préalable d'existence : tel, le cas des notes  $N, N'$  ici rappelées <sup>(1)</sup>; notamment pour reconnaître si la propriété asymptotique d'*entraînement global* EG permet ou non de déduire celle renforcée, d'*entraînement particulière* EP, plus aisément que dans le cas où la paroi rigide du récipient  $R$  rempli par  $L$  a une forme quelconque et se meut sous la seule condition que la force centrifuge dérive d'un potentiel uniforme dans  $R$ .

Remarquons à cet effet, pour le cas où  $R$  est de révolution, que la seconde équation rencontrée au n° 4 de  $N'$ , soit

$$v(P, t) + \frac{1}{2\pi} \iint_S \left[ \frac{\partial v}{\partial t} - \frac{1}{r^2} \frac{D(vr, \psi r)}{D(r, z)} \right] G(M, P) dS_M = f(t),$$

détient, pour chaque section méridienne  $S$ , la linéarité  $\lambda_v$  par rapport à  $v$ , propriété saturée dans le groupement  $\{\varpi\}$  des problèmes du type actuel provenant des diverses formes de  $S$  (pour  $R$  borné). Or, tablant sur l'annulation de  $G$  au contour de  $S$  et sur une intégration par parties, on peut écrire ladite équation

$$2\pi(v_P - f) + \iint_S \left( \frac{\partial v}{\partial t} \right)_M G_M^P dS_M + \iint_S (vr)_M \left( u \frac{\partial}{\partial r} + w \frac{\partial}{\partial z} \right)_M \frac{G_M^P}{r^2} dS_M = 0.$$

3. De la propriété EG et de l'inégalité de Schwartz, on déduit que la seconde intégrale tend vers zéro. Il en est donc de même de la somme des deux premiers termes. Or, l'aspect de potentiel généralisé revêtu par

$$\iint_S \left( \frac{\partial v}{\partial t} \right)_M G(M, P) dS_M$$

fait que la convergence en moyenne vers zéro, qui lui est transmise par celle de  $v_P - f$  exigée par EG, impliquera la convergence uniforme de la précédente

<sup>(1)</sup> Je reprends le symbolisme de deux Notes aux *Comptes rendus*, 226, 1948, N : p. 1571 et  $N'$  : p. 1776.

<sup>(2)</sup> *Journ. Math. pures et appl.*, (9), XII, 1933, p. 1-93; XIII, 1934, p. 331-418; *Acta Mathem.*, 63, 1934, p. 193-248. Suivant les auteurs, interviennent diverses équations contenant des intégrales. Il y aurait donc lieu d'établir des énoncés d'équivalence. Noter aussi que le cas d'un liquide emplissant un vase rigide conduit à intégrer dans son volume, compte tenu de  $V_r = 0$  à la paroi, ce qui évite un  $\Omega$  arbitraire.

<sup>(3)</sup> Voir le second paragraphe de  $N'$ .



intégrale sur tout fermé intérieur à  $R$ , mais toutefois en supposant un peu plus que la continuité sur  $\partial v / \partial t$  : par exemple le fait que cette fonction est à pentes bornées dans  $S$  pourrait être postulé et discuté à ce titre.

Ainsi la propriété EP n'est acquise par ces considérations pour la vitesse de transfert longitudinal que moyennant une restriction s'exerçant sur la classe  $\Gamma$ .

4. En ce qui concerne les composantes  $u, v$ , on peut essayer d'invoquer de même la linéarité  $\lambda_\psi$  de l'équation ci-dessus, mais cette fois, devront être introduites à titre auxiliaire, pour continuer le raisonnement, des hypothèses de convergence en moyenne vers zéro des dérivées de  $v$  par rapport à  $r$  et  $z$ .

Il se peut que ces restrictions soient factices. On ne pourrait d'ailleurs leur reconnaître un rôle essentiel que par la construction d'un exemple (ce qui se heurte aux difficultés habituelles s'offrant pour les problèmes non linéaires où les solutions constructibles proviennent, le plus souvent, de conditions adventives favorables à la dérivabilité).

5. Malgré les simplifications partielles qu'il comporte, l'exemple de l'entraînement de  $L$  dans un vase annulaire conserve donc certaines des difficultés les plus sérieuses de la théorie générale. Contentons-nous d'observer qu'en prenant pour  $R$  un tuyau cylindrique indéfini (empli par  $L$ ) parallèle à  $Oy$  et translatant le système à partir du repos avec une vitesse de composantes  $f(t), 0, 0$ , ce qui détermine un mouvement plan, la fonction de courant pour ce mouvement, rapporté au contour de la section droite, satisferait à l'équation du quatrième ordre

$$\left( v \Delta_2 - \frac{\partial}{\partial t} \right) \Delta_2 \psi = \frac{D(\psi, \Delta_2 \psi)}{D(x, z)} + f(t) \frac{\partial}{\partial x} (\Delta_2 \psi),$$

où s'entremêlent dérivées spatiales et dérivées temporelles, et où  $f(t)$  figure parmi les coefficients. En ce cas, l'arbitraire admis pour  $f(t)$  semble devoir (plus que dans l'exemple initial) se répercuter sur les caractères de dérivabilité de  $\psi$ , ce qui pourrait favoriser l'apparition des singularités envisagées à la fin du n° 4, dans la phase asymptotique de l'entraînement de  $L$  par le tuyau. Mais la question ainsi soulevée n'en reste pas moins difficile.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Sur la théorie statistique de la turbulence.*

Note (\*) de M. THÉODORE DE KÁRMÁN.

Soient  $u_i = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} Z_i(t, k_1, k_2, k_3) dk_1 dk_2 dk_3 e^{-i(k_1 x_1 + k_2 x_2 + k_3 x_3)}$  les composantes de la vitesse en un point  $(x_1, x_2, x_3)$  d'un champ turbulent, homogène et isotrope dans un fluide incompressible. Soit  $\frac{1}{2} [\bar{u}_i^2]_0^k = \int_0^k \mathcal{F}(k) dk$  l'énergie cinétique de l'unité de masse, due aux composantes harmoniques de la

(\*) Séance du 21 juin 1948.



fluctuation turbulente pour lesquelles  $k_i^2 < k^2$ . Cherchons l'équation qui détermine  $\mathcal{F}(k)$  en fonction de  $k$  et du temps  $t$ .

De l'équation de l'énergie d'un fluide visqueux

$$(1) \quad \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial t} \overline{u_i^2} + \left( u_i u_j + \delta_{ij} \frac{p}{\rho} \right) \frac{\partial u_i}{\partial x_j} = \nu \frac{\partial^2 u_i}{\partial x_j^2} u_i,$$

on déduit par la condition d'isotropie la relation

$$(2) \quad \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial t} + W_k = -2\nu k^2 \mathcal{F}(k),$$

où  $W_k$  représente la contribution du second terme du premier membre de l'équation (1).

Supposons que  $W_k$  puisse être exprimé par l'intégrale

$$W_k = \int_0^\infty \Theta(\mathcal{F}(k), \mathcal{F}(k'), k, k') dk',$$

où la fonction  $\Theta$  indique la quantité d'énergie transférée de l'intervalle  $dk'$  à l'intervalle  $dk$ . Si  $\Theta$  est connu, l'équation (2) détermine l'amortissement de la turbulence.

Supposons que  $\Theta = -C \mathcal{F}(k)^\alpha \mathcal{F}(k')^{\alpha'} k^\beta k'^{\beta'}$ , où  $C$  est une constante numérique. On en déduit par l'analyse dimensionnelle que  $\alpha + \alpha' = 3/2$ ,  $\beta + \beta' = 1/2$ . Si l'on néglige dans l'équation (2)  $\partial \mathcal{F} / \partial t$  et le deuxième membre, qui est de l'ordre de  $\nu$ , on obtient

$$(3) \quad W_k = -C \left[ \mathcal{F}^\alpha k^\beta \int_0^k \mathcal{F}(k')^{\alpha'} k'^{\beta'} k'^{\frac{3}{2}-\alpha-\beta} dk' - \mathcal{F}^{\frac{3}{2}-\alpha} k^{\frac{1}{2}-\beta} \int_k^\infty \mathcal{F}(k')^\alpha k'^{\beta} dk' \right] = 0,$$

où l'on a tenu compte de la relation  $\Theta[\mathcal{F}(k'), \mathcal{F}(k), k', k] = -\Theta[\mathcal{F}(k), \mathcal{F}(k'), k, k']$ .

L'équation (3) est satisfaite par  $\mathcal{F}(k) = \text{const. } k^{-5/3}$ , résultat obtenu indépendamment par Osnager, Oboukoff, Kolmogoroff et Weizsäcker.

Si l'on garde le terme en  $\nu$ , en négligeant encore  $\partial \mathcal{F} / \partial t$  et si l'on prend  $\alpha = 1/2$ ,  $\beta = -3/2$ , on arrive à la théorie proposée par W. Heisenberg. On voit que  $k \rightarrow 0$  entraîne  $\mathcal{F}(k) \rightarrow \infty$ . Cet inconvénient disparaît si l'on garde le terme  $\partial \mathcal{F} / \partial t$ .

Pour simplifier considérons le cas des grands nombres de Reynolds. On peut alors négliger le terme en  $\nu$  sauf pour les très grandes valeurs de  $k$ . Nous supposons, en accord avec les études expérimentales, que  $\mathcal{F}(k)$  est une fonction de la variable sans dimension  $k/k_0$ , où  $k_0$  est une fonction du temps. D'ailleurs  $k_0 \sim 1/L$  où  $L$  est l'échelle de la turbulence considérée par L. Howarth et l'auteur dans la théorie des corrélations. Par l'analyse dimensionnelle on obtient  $\mathcal{F}(k) = (\overline{u^2}/k_0) \Phi(\xi)$ , où  $\Phi$  est sans dimension avec  $(1/2)\overline{u^2} = \int_0^\infty \mathcal{F}(k) dk$  et  $\xi = k/k_0$ .

En négligeant, comme proposé, le deuxième membre de l'équation (2), on obtient

$$(4) \quad \left( \frac{1}{k_0} \frac{d\overline{u^2}}{dt} - \frac{\overline{u^2}}{k_0^2} \frac{dk_0}{dt} \right) \Phi - \frac{\overline{u^2}}{k_0^2} \frac{dk_0}{dt} \Phi' \xi + W_k = 0,$$



où

$$W_k = -C \bar{u}^{\frac{2}{3}} \left[ \Phi^{\alpha} \xi^{\beta} \int_0^{\xi} \mathcal{F}(\xi')^{\frac{3}{2}-\alpha} \xi'^{\frac{1}{2}-\beta} d\xi' - \Phi^{\frac{3}{2}-\alpha} \xi^{\frac{1}{2}-\beta} \int_{\xi}^{\infty} \mathcal{F}(\xi')^{\frac{3}{2}} \xi'^{\beta} d\xi' \right].$$

Loitsiansky a montré que  $\bar{u}^2 L^5 = \text{const.}$  et par suite l'équation (4) devient

$$(5) \quad \frac{4}{5} \Phi - \frac{1}{5} \Phi' \xi = -C \frac{\bar{u}^{\frac{2}{3}} k_0}{\frac{du^2}{dt}} \left[ \Phi^{\alpha} \xi^{\beta} I_0^{\xi} - \Phi^{\frac{3}{2}-\alpha} \xi^{\frac{1}{2}-\beta} I_{\xi}^{\infty} \right],$$

où

$$I_0^{\xi} = \int_0^{\xi} \Phi(\xi')^{\frac{3}{2}-\alpha} \xi'^{\frac{1}{2}-\beta} d\xi' \quad \text{et} \quad I_{\xi}^{\infty} = \int_{\xi}^{\infty} \Phi(\xi')^{\frac{3}{2}} \xi'^{\beta} d\xi'.$$

Si l'on substitue des valeurs numériques pour  $\alpha$  et  $\beta$ , on peut calculer  $\Phi$  au moins par des méthodes de calcul numérique. Mais on déduit indépendamment du choix de  $\alpha$  et  $\beta$  (au moins si  $4\alpha + \beta < 5/2$ ) que  $\Phi(\xi) \sim \xi^4$  pour les petites valeurs de  $\xi$  et  $\Phi(\xi) \sim \xi^{-5/3}$  pour les grandes valeurs de  $\xi$ . Je propose la formule d'interpolation suivante

$$(6) \quad \Phi(\xi) = \text{const.} \frac{\xi^4}{(1 + \xi^2)^{\frac{5}{2} + \frac{5}{6}}}.$$

Cette formule permet de calculer par des fonctions connues les grandeurs mesurables en soufflerie, notamment la fonction spectrale unidimensionnelle  $\mathcal{F}_1(k_1)$  de G. I. Taylor et les fonctions de corrélation  $f(r)$ ,  $g(r)$ . On sait que, d'après Heisenberg,

$$(7) \quad \mathcal{F}_1(k_1) = \frac{1}{4} \int_{k_1}^{\infty} \mathcal{F}(k) \frac{dk}{k^3} (k^2 - k_1^2),$$

et d'après la définition de Taylor

$$(8) \quad f(r) = \frac{\int_0^{\infty} \mathcal{F}_1(k_1) \cos(k_1 r) dk_1}{\int_0^{\infty} \mathcal{F}_1(k_1) dk_1}.$$

D'autre part, d'après L. Howarth et l'auteur,  $g = f + (r/2)f'$ . On arrive ainsi aux expressions suivantes :

$$(9) \quad \mathcal{F}_1\left(\frac{k_1}{k_0}\right) = \frac{\text{const.}}{\left[1 + \left(\frac{k_1}{k_0}\right)^2\right]^{\frac{5}{6}}},$$

$$(10) \quad f(rk_0) = \frac{2^{\frac{2}{3}}}{\Gamma\left(\frac{1}{3}\right)} (rk_0)^{\frac{1}{3}} K_{\frac{1}{3}}(rk_0),$$

$$(11) \quad g(rk_0) = \frac{2^{\frac{2}{3}}}{\Gamma\left(\frac{1}{3}\right)} (rk_0)^{\frac{1}{3}} \left\{ K_{\frac{1}{3}}(rk_0) - \frac{rk_0}{2} K_{-\frac{2}{3}}(rk_0) \right\},$$

où  $K_n$  est une fonction de Bessel de l'ordre  $n$  de l'argument imaginaire.



Les mesures de  $\mathcal{F}_1(k_1)$  et de  $g(r)$  effectuées par J. Lauffer à Pasadena sont en très bon accord avec ces formules. Le résultat  $\mathcal{F}(k) \sim k^4$  pour les petites valeurs de  $k$  a été suggéré par C. C. Lin également. On déduit de l'équation (5) que pour cela on doit avoir  $4\alpha + \beta < 5/2$ . Le cas  $4\alpha + \beta > 5/2$  doit être examiné prochainement.

M. ALBERT CAQUOT fait hommage à l'Académie d'un Ouvrage qu'il vient de publier, en collaboration avec M. JEAN KERISEL, intitulé *Tables de butée, de poussée et de force portante des fondations*.

### ELECTIONS.

Par la majorité absolue des suffrages, MM. WACLAW SIERPINSKI et FRÉDÉRIC RIESZ sont élus Correspondants pour la Section de Géométrie, le premier en remplacement de M. Godfrey Harold Hardy, élu Associé étranger.

### DÉSIGNATIONS.

MM. MAURICE DE BROGLIE et EMMANUEL DE MARGERIE sont désignés pour représenter l'Académie à la Cérémonie qui aura lieu à la Vallée-aux-Loups, au Plessis-Robinson (Seine), le 4 juillet 1948, à l'occasion du Centenaire du décès de Chateaubriand.

M. WACLAW SIERPINSKI est désigné pour représenter l'Académie aux Cérémonies qui auront lieu à Cracovie, à la fin de septembre 1948, à l'occasion du soixante-quinzième anniversaire de l'ACADÉMIE POLONAISE DES SCIENCES ET DES LETTRES.

### CORRESPONDANCE.

M. JULIAN HUXLEY, élu Correspondant pour la Section d'Anatomie et Zoologie, adresse ses remerciements à l'Académie.

M. le SECRÉTAIRE PERPÉTUEL signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° LEON MORET. *Manuel de paléontologie animale* (présenté par M. Charles Jacob).

2° *Bulletin technique Japy*. N° 1, juin 1948.



THÉORIE DES ENSEMBLES. — *Sur la fonction diamètre.*

Note de M. ALFREDO PEREIRA GOMES, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Le but de cette Note est de présenter une fonction, définie axiomatiquement sur un lattice, qui est une généralisation de la fonction diamètre des espaces métriques. Au moyen de cette fonction on définit une structure uniforme sur un lattice.

I. Nous appelons *pseudo-diamètre* toute application  $\delta(x)$ , d'un lattice  $\mathcal{E}$  dans un système partiellement ordonné  $\Sigma$ , douée des propriétés suivantes :

$d_0$  :  $x \subseteq y$  implique  $\delta(x) \leq \delta(y)$ ;

$d_1$  : pour chaque  $\alpha \in \Sigma$  il existe  $\varphi(\alpha) \in \Sigma$  tel que  $x \cap y \neq 0$ ,  $\delta(x) \leq \varphi(\alpha)$ ,  $\delta(y) \leq \varphi(\alpha)$  impliquent  $\delta(x \cup y) \leq \alpha$ , avec  $\varphi(\alpha) \neq 0$  lorsque  $\alpha \neq 0$ ;

$d_2$  :  $\delta(x_{i_1} \cup x_{i_2}) \leq \alpha$ , quels que soient  $i_1, i_2 \in I$ , implique  $\delta\left(\bigcup_{i \in I} x_i\right) \leq \alpha$ ,

lorsque  $\bigcup_{i \in I} x_i$  existe dans  $\mathcal{E}$ .

Nous disons que  $\mathcal{E}$  est un lattice *pseudo-diamétré* si une telle application est définie sur  $\mathcal{E}$ .

Lorsque  $\Sigma$  possède un premier élément 0, nous disons que le pseudo-diamètre est *séparatif* s'il vérifie la condition

$d_3$  : pour que  $\delta(x) = 0$ , il faut et il suffit que  $x$  soit un atome ou que  $x = 0$ .

Nous disons que le pseudo-diamètre est *filtrant* si les éléments  $\alpha \neq 0$  de  $\Sigma$  forment un système filtrant.

Nous appelons *diamètre* tout pseudo-diamètre numérique qui soit séparatif et vérifie la condition suivante, plus restrictive que  $d_1$  :

$$D_1 : x \cap y \neq 0 \quad \text{implique} \quad \delta(x \cup y) \leq \delta(x) + \delta(y).$$

Ces conditions ne restreignent pas la généralité du lattice  $\mathcal{E}$ . Mais contrairement à ce qui se passe avec la distance, la restriction d'un diamètre n'est pas toujours un diamètre.

II. Les rapports d'une telle fonction  $\delta(x)$  avec l'écart <sup>(1)</sup> et la distance sont précisés par les propriétés suivantes.

Soit  $A$  l'ensemble des atomes d'un lattice quelconque  $\mathcal{E}$ , muni d'un pseudo-diamètre séparatif  $\delta(x)$ ; si  $A$  est non vide,  $\varepsilon(a, b) = \delta(a \cup b)$ , pour  $a, b \in A$ , est un écart régulier et symétrique sur  $A$ . Si  $\delta(x)$  est un diamètre, alors  $\varepsilon(a, b)$  est une distance. Pour chaque élément  $x \in \mathcal{E}$  qui soit égal à une réunion d'atomes, on a  $\delta(x) = \sup_{a, b \subseteq x} \varepsilon(a, b)$ , sup désignant la borne supérieure dans  $\Sigma$ .

Réciproquement : Si  $\varepsilon(a, b)$  est un écart régulier et symétrique sur l'ensemble  $A$

(1) M. FRÉCHET, *Comptes rendus*, 221, 1945, p. 337; *Portugalia Math.*, 5, 1946, p. 121-131; A. APPERT, *Comptes rendus*, 224, 1947, p. 442-444.



des atomes d'un lattice distributif et atomique  $\mathcal{E}$ , la fonction  $\hat{\varphi}(x) = \sup_{a, b \subseteq x} \varphi(a, b)$  pour  $x \neq 0$ ,  $\hat{\varphi}(0) = 0$ , est un pseudo-diamètre séparatif sur  $\mathcal{E}$ . Si  $\varphi(a, b)$  est une distance,  $\hat{\varphi}(x)$  est un diamètre.

III. Un pseudo-diamètre  $\hat{\varphi}(x)$ , défini sur un lattice  $\mathcal{E}$ , induit sur  $\mathcal{E}$  une structure uniforme diamétrée, les éléments petits d'ordre  $\alpha$  étant les éléments  $x \in \mathcal{E}$  tels que  $\hat{\varphi}(x) \leq \alpha$ .

Soient  $\mathcal{E}$  un lattice muni d'un pseudo-diamètre  $\hat{\varphi}(x)$  à valeurs dans un système  $\Sigma$ ,  $\mathcal{E}'$  un lattice muni d'un pseudo-diamètre  $\vartheta(x)$  à valeurs dans un système  $\Sigma'$ . Nous disons qu'une application  $\Phi$  de  $\mathcal{E}$  dans  $\mathcal{E}'$  est *uniformément continue* si pour chaque  $\alpha \in \Sigma$  il existe  $\beta \in \Sigma'$  tel que  $\hat{\varphi}(x) \leq \alpha$  implique  $\vartheta[\Phi(x)] \leq \beta$ , où  $\beta \neq 0$  lorsque  $\alpha \neq 0$ . Quand  $\mathcal{E} = \mathcal{E}'$ , la structure uniforme induite par  $\hat{\varphi}(x)$  est *identique* à celle induite par  $\vartheta(x)$  si l'application identique  $\Phi(x) = x$  est uniformément bicontinue. Alors pour chaque  $\alpha \in \Sigma$  il existe un  $\beta \in \Sigma'$  tel que l'ensemble  $P'_\beta$  des éléments  $x$  de  $\mathcal{E}$  tels que  $\vartheta(x) \leq \beta$  est contenu dans l'ensemble  $P_\alpha$  des éléments  $x \in \mathcal{E}$  tels que  $\hat{\varphi}(x) \leq \alpha$ .

Les ensembles  $P_\alpha$  d'une structure uniforme diamétrée jouissent des propriétés suivantes : P1 :  $\bigcup_{\alpha \in \Sigma} P_\alpha = \mathcal{E}$ ; P2 :  $\gamma \subseteq x \in P_\alpha$  implique  $\gamma \in P_\alpha$ ; P3 : pour chaque  $P_\alpha$  il existe  $P_\beta$  tel que  $x \in P_\beta, \gamma \in P_\beta, x \cap \gamma \neq 0$  impliquent  $x \cup \gamma \in P_\alpha$ ; P4 :  $x_{i_1} \cup x_{i_2} \in P_\alpha$  quels que soient  $i_1, i_2 \in I$  implique  $\bigcup_{i \in I} x_i \in P_\alpha$ .

Si le pseudo-diamètre est filtrant, on a P5 : l'ensemble des  $P_\alpha, \alpha \neq 0$ , est un système filtrant.

Un cas particulier important est celui où le dernier élément  $E$  de  $\mathcal{E}$  peut être décomposé en la réunion des éléments petits d'ordre  $\alpha$ , quel que soit  $\alpha > 0$  : P6 :  $E = \bigcup_{x \in P_\alpha} x$ , quel que soit  $\alpha > 0$ . On retrouve alors une notion de structure uniforme définie par M. L. Nachbin pour des lattices complets.

Si  $\hat{\varphi}(x)$  est séparatif, on a P7 :  $P_0$  est formé des atomes et de l'élément 0 de  $\mathcal{E}$ . On appelle *séparée* une structure uniforme vérifiant P7.

Dans le cas où le lattice pseudo-diamétré  $\mathcal{E}$  est formé de tous les sous-ensembles d'un ensemble  $E$ , posons, pour chaque  $\alpha \in \Sigma, V_\alpha = \bigcup_{x \in P_\alpha} x \times x$ . Si la propriété P6 est vérifiée, en prenant comme famille des entourages la famille des sous-ensembles de  $E \times E$  qui contiennent au moins un ensemble  $V_\alpha$ , on définit sur  $E$  une structure semi-uniforme au sens de M. A. Appert<sup>(2)</sup>, dont les éléments petits d'ordre  $\alpha$  sont les éléments de  $P_\alpha$ . Si P5 est aussi vérifiée, on aura une structure uniforme au sens de Bourbaki<sup>(3)</sup>.

(2) *Comptes rendus*, 222, 1946, p. 986-988.

(3) *Topologie générale*, Chap. II, Paris, 1940, p. 86.



ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur une catégorie remarquable de solutions de l'équation de Mathieu associée.* Note (\*) de M. ROBERT CAMPBELL, présentée par M. Joseph Pérès.

J'ai déjà étudié (1) les solutions de l'équation de Mathieu associée

$$\frac{d^2 U}{d\xi^2} - 2\nu \operatorname{tg} \xi \frac{dU}{d\xi} + (a + k^2 f^2 \sin^2 \xi) U = 0,$$

qui se réduisent, pour  $k = 0$ , aux polynômes de Gegenbauer  $C_n^\nu(\sin \xi)$  et j'ai montré qu'elles étaient facilement calculables par un développement dont l'élément est justement un polynôme  $C_n^\nu$ , soit  $\sum_{n=0}^{\infty} A_n^\nu C_n^\nu$ . Elles n'existent que si  $a$  et  $k$  sont liés par une relation  $a = a(k)$  dite caractéristique et qui est transcendante.

J'étudie ici les solutions de la même équation qui se réduisent pour  $k = 0$  non plus aux polynômes, mais aux fonctions  $G_n^\nu(\sin \xi)$  de Gegenbauer ( $n$  n'est plus entier).

1. Supposons d'abord que  $n$  est un entier pouvant être négatif; on cherche la solution sous la forme  $\sum_{n=-\infty}^{+\infty} A_n^\nu G_n^\nu(\sin \xi)$ . La relation de récurrence générale s'écrit

$$\begin{aligned} & \frac{n(n-1)}{4(n+\nu-2)(n+\nu-1)} A_{n-2} \\ & + \left[ \frac{(n+1)(n+2\nu)}{4(n+\nu)(n+\nu+1)} - \frac{n(n+2\nu-1)}{4(n+\nu)(n+\nu-1)} - \frac{a-n(n+2\nu)}{k^2 f^2} \right] A_n \\ & + \frac{(n+2\nu)(n+2\nu+1)}{4(n+\nu+1)(n+\nu+2)} A_{n+2} = 0. \end{aligned}$$

On trouve facilement les cas où le développement  $\sum_{n=-\infty}^{+\infty}$ , infini dans chaque sens, ne l'est plus que dans un seul; on a deux cas à distinguer, selon que  $A_0$  est choisi nul ou non. Mais si alors  $A_0$  est nul, un résultat très remarquable est obtenu lorsque  $2\nu$  est un entier  $P$  (impair). Car si l'on choisit alors  $A_{-1}$  nul, la solution  $\sum_{n=-\infty}^{+\infty} A_n^\nu G_n^\nu$  se réduit simplement à une *forme linéaire finie* des  $G_n^\nu$ , et l'équation caractéristique est *algébrique*. La courbe  $a = a(k^2)$  a toutes ses branches infinies réelles et paraboliques, toutes les directions asymptotiques

(\*) Séance du 10 mai 1948.

(1) *Comptes rendus*, 222, 1946, p. 269-271.



ayant pour pente  $-1$  (si  $A_{-P} \neq 0$ , la solution est de forme  $\sum$ , infinie dans un seul sens).

II. Lorsque  $n$  est tout à fait quelconque et réel, on procède de manière analogue à condition que  $n + \nu$  ne soit pas entier, auquel cas les relations de récurrence n'ont plus aucun sens. Si ce cas est mis à part, la discussion ne fait apparaître aucun de ces cas remarquables où la solution serait une forme linéaire finie.

Mais si  $n + \nu$  est entier (que  $n$  lui-même le soit ou non), les relations entre les  $A_n^\nu$  ne sont plus valables. On considère alors  $n$  comme un paramètre continu, on pose  $n + \nu = N$  et l'on développe les fonctions  $G_n^\nu = G(N)$  par rapport à  $N$  par la formule de Maclaurin <sup>(2)</sup>.

La relation obtenue apparaît donc comme la limite de la relation habituelle, mais elle fait ainsi intervenir, avec  $3G_n^\nu$  successifs, leurs dérivées par rapport à  $n$  (qui sont des fonctions transcendantes, même lorsque  $G_n^\nu$  est un polynome). L'observation de la relation *limite* montre qu'il y a intérêt à prendre comme nouvel élément du développement non plus  $G(N)$ , mais la fonction

$$L(N) = \frac{1}{2} [E(N) + E(-N)] \quad \text{où} \quad E(N) = G(N) + (1 - \nu) \frac{d}{dN} G(N).$$

On voit alors facilement que  $N$  peut être pris positif et que la solution est de la forme  $\sum_{n=0}^{\infty} B_n^\nu L(N)$ , les  $B_n^\nu$  étant liés par la *même* relation de récurrence que les  $A_n^\nu$ , sauf les deux premiers, pour lesquels

$$B_0 \left[ \frac{\nu}{2} + \frac{\alpha - \nu}{k^2 f^2} \right] + B_2 \frac{\nu(\nu+1)}{8} = 0,$$

$$B_0 \left[ 1 - \frac{\nu}{2} \right] + B_2 \left[ \frac{(3-\nu)(2+\nu)}{24} + \frac{(2-\nu)(1+\nu)}{8} + \frac{\alpha - 4 - \nu^2}{k^2 f^2} \right] + B_4 \frac{(\nu+2)(\nu-1)(3)}{48} = 0.$$

Si alors  $n$  est entier et  $\nu = P$  également, ( $P > 0$ ), et si  $B_P$  est choisi nul, tous les  $B_N$  d'indice supérieur à  $P$  sont nuls et la solution est une *forme linéaire finie* des  $L_N^\nu$ , c'est-à-dire une combinaison linéaire finie de transcendantes connues. La relation  $\alpha = \alpha(k^2)$  est algébrique. Toutefois on ne peut appeler *fonction de Mathieu* une telle solution, en raison du fait que, bien que  $n$  soit entier, elle *n'est pas périodique*, à cause des logarithmes qui figurent dans  $|(d/dN)G(N)|$  (disons *pseudo-fonction* de Mathieu associée). Les courbes *pseudo-caractéristiques* correspondantes n'ont plus toutes leurs branches infinies réelles et paraboliques.

(2) Voir HOBSON, *Spherical Harmonics*, p. 189.



*Exemple.* — Si  $\nu = 4$ , la pseudo-solution de rang pair est  $A_0 L_0 + A_2 L_2$  avec

$$(a-16-2k^2 f^2) A_0 + \frac{5}{2} k^2 f^2 A_2 = 0, \quad -k^2 f^2 A_0 + (a-12-\frac{3}{2} k^2 f^2) A_2 = 0.$$

L'équation pseudo-caractéristique est celle de l'hyperbole

$$2(a-16)(a-12) + 4k^2 f^2 - k^4 f^4 = 0.$$

On peut faire une étude analogue en prenant, à la place des fonctions de Gegenbauer comme éléments, des fonctions de Bessel, comme je l'ai déjà fait dans ma dernière Note <sup>(3)</sup>. Les mêmes cas remarquables apparaissent de la même façon, et les mêmes exceptions, ce qui était à prévoir d'après la corrélation de Sonine <sup>(4)</sup>. Dans le cas où  $n+\nu$  est entier, la fonction à choisir comme élément du développement est peut-être plus maniable que la fonction  $L(N)$  de la méthode précédente, puisque elle s'écrit

$$M(N) = Y(N) + \frac{\nu}{2} Z(N),$$

où  $Y(N) = \sin^{\nu/2} I(N)$  et  $Z(N) = \sin^{\nu/2} K(N)$ ,  $I$  et  $K$  étant les fonctions de Bessel et de Hankel modifiées.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Quelques compléments sur la résolution de l'identité*  $f_1^2(z) - f_2^2(z) R(z) \equiv 1$  <sup>(1)</sup>. Note de M. **NICOLAS BAGANAS**, présentée par M. Paul Montel.

1. Dans cette Note, nous faisons une étude complémentaire de l'identité

$$(1) \quad f_1^2(z) - f_2^2(z) R(z) \equiv 1,$$

où  $R(z)$  est un polynôme donné, premier avec sa dérivée, et  $f_1(z)$ ,  $f_2(z)$  sont des fonctions entières d'ordre fini. Soit  $s$ , le degré du polynôme  $R(z)$  et  $p$ , le genre de la courbe  $u^2 - R(z) \equiv 0$ .

THÉORÈME I. — *Il n'existe pas, en général, de fonctions entières  $f_1(z)$ ,  $f_2(z)$  d'ordre  $\sigma < p$ , quand  $s = 2p$ , ou d'ordre  $\sigma < p - 1/2$ , quand  $s = 2p + 1$ , vérifiant l'identité (1).*

THÉORÈME II. — *Il existe des fonctions entières  $f_1(z)$ ,  $f_2(z)$  d'ordre entier  $\sigma \geq p$  lorsque  $s = 2p$ , ou d'ordre  $\sigma \geq p - 1/2$ ,  $\sigma - 1/2$  étant entier, pour  $s = 2p + 1$ , vérifiant (1); les coefficients de leurs développements en série de Maclaurin se déterminent, de proche en proche, par des équations linéaires.*

<sup>(3)</sup> *Comptes rendus*, 226, 1948, p. 300.

<sup>(4)</sup> *Ibid.*, voir aussi *Math. Annalen*, 1879, p. 1.

<sup>(1)</sup> Voir *Comptes rendus*, 226, 1948, p. 1064-1066.

On trouve la forme générale des fonctions  $f_1(z)$ ,  $f_2(z)$  à l'aide des intégrales normales des trois espèces attachées à la courbe  $u^2 - R(z) = 0$ , la fonction  $F(z) = \log[f_1(z) + f_2(z)\sqrt{R(z)}]$  s'exprimant par une somme de telles intégrales.

Il peut arriver que la fonction  $F(z)$  puisse s'exprimer par une somme d'intégrales normales de première et de troisième espèce et, naturellement, d'une fonction rationnelle en  $z$  et  $u = \sqrt{R(z)}$ .

Dans ce cas, les fonctions  $f_1$ ,  $f_2$  s'expriment à l'aide de ces intégrales.

Le théorème suivant concerne la forme générale de telles fonctions  $f_1(z)$ ,  $f_2(z)$ .

**THÉORÈME III.** — *Toutes les fonctions entières  $f_1(z)$ ,  $f_2(z)$  d'ordre fini, qui vérifient l'identité (1) et qui peuvent s'exprimer à l'aide des intégrales normales de première et de troisième espèce attachées à la courbe  $u^2 - R(z) = 0$  sont de la forme*

$$f_1(z) = \pm \frac{1}{2} [(A + B\sqrt{R})^m e^{C\sqrt{R}} + (A - B\sqrt{R})^m e^{-C\sqrt{R}}],$$

$$f_2(z) = \pm \frac{1}{2\sqrt{R}} [(A + B\sqrt{R})^m - (A - B\sqrt{R})^m e^{-C\sqrt{R}}],$$

quand  $s$  est pair et le développement de  $\sqrt{R}$  en fraction continue algébrique est périodique, et elles sont de la forme

$$f_1(z) = \pm \operatorname{ch}(C\sqrt{R}), \quad f_2(z) = \mp \frac{1}{\sqrt{R}} \operatorname{sh}(C\sqrt{R}).$$

dans les autres cas.  $A$  et  $B$  sont deux polynômes fixes vérifiant (1),  $C$  un polynôme et  $m$  un entier dépendant de  $f_1$ ,  $f_2$ .

Ce dernier théorème apporte une modification nécessaire aux énoncés des théorèmes du paragraphe 4 de la Note mentionnée.

**TOPOLOGIE.** — *Sur l'existence d'un champ d'éléments de contact ou d'une structure complexe sur une sphère.* Note (\*) de M. **WU WEN TSUN**, présentée par M. Élie Cartan.

1. *Champ d'éléments de contact.* — Il est évident que l'existence d'un champ de  $p$  vecteurs dans une variété implique l'existence d'un champ d'éléments de contact de dimension  $p$  dans cette variété. Mais la réciproque n'est pas vraie en général. Un contre-exemple est fourni par le produit de deux espaces projectifs  $P_2$  et  $P_3$  respectivement de dimension 2 et 5. En effet, désignons les classes caractéristiques de deux variétés quelconques  $M_1$ ,  $M_2$  et de leur produit  $M_1 \times M_2$  par  $W_1^i$ ,  $W_2^i$  et  $W^k$  respectivement, le groupe de coefficients

(\*) Séance du 7 juin 1948.



étant l'anneau des entiers mod. 2, on a <sup>(1)</sup> :  $W^r = \sum_{i=1}^r W_1^i \times W_2^{r-i}$ ,  $r = 1, 2, \dots$

Pour  $M_1 = P_2$ ,  $M_2 = P_3$ , on en déduit que  $W^6 \neq 0$ . Ceci démontre la non-existence du champ de 2 vecteurs dans la variété  $P_2 \times P_6$ , tandis que l'existence d'un champ de surfaces dans  $P_2 \times P_3$  est bien évidente.

Néanmoins on a le théorème suivant :

THÉOREME I. — Dans une variété  $V_n$  de dimension  $n$ , dont

$$H_i[V_n, \pi_{i-1}(\Gamma_p)] = 0, \quad 0 < i < n,$$

où  $\Gamma_p$  est le groupe orthogonal d'une sphère  $S_{p-1}$ , et  $H_i$  sont les groupes de cohomologie, l'existence d'un champ d'éléments de contact de dimension  $p$  implique celle d'un champ de  $p$  vecteurs pourvu que  $2p \leq n$ .

Démonstration <sup>(2)</sup>. — Subdivisons  $V_n$  en un complexe  $K$  et désignons par  $K'$  son dual. Par l'hypothèse on peut définir un champ de  $p$  vecteurs  $C = \{v_1, \dots, v_p\}$ , tels que  $v_1, \dots, v_p$  au point  $x \in V_n$  soient situés dans l'élément  $E_x$  du champ donné et soient linéairement indépendants sauf aux sommets de  $K'$ . De même on peut définir un champ de  $q = n - p$  vecteurs  $C' = \{v'_1, \dots, v'_q\}$  dans  $V_n$ , tels que  $v'_1, \dots, v'_q$  au point  $x$  soient situés dans l'élément  $E'_x$  orthogonal à  $E_x$  et soient linéairement indépendants sauf aux sommets de  $K$ . Le champ  $C^* = \{v_1^*, \dots, v_p^*\}$ , où  $v_i^* = v_i + v'_i$ ,  $i = 1, \dots, p$ , est alors continu en tous les points de  $V_n$ . C. Q. F. D.

COROLLAIRE I. — La sphère de dimension paire ne peut pas être un espace feuilleté <sup>(3)</sup>. Si la sphère  $S_n$  est un espace feuilleté dont les feuilles sont de dimension  $p$ , on a  $p = 1$  ou  $n - 1$ , si  $n = 4k + 1$ ;  $p = 1, 2, 3, n - 3, n - 2$  ou  $n - 1$ , si  $n = 8k + 3$  <sup>(4)</sup>.

COROLLAIRE II. — Dans une variété  $V_n$  dont  $H_2 = 0$ , l'existence d'un champ « orientable » de surfaces implique celle d'un champ de deux vecteurs.

2. Structure complexe. — Soient  $M$  une variété différentielle réelle et orientable de dimension  $2n$  ( $n > 1$ ),  $M'$  la variété des vecteurs tangents de  $M$ , et  $M''$  la variété des systèmes de deux vecteurs tangents et orthogonaux de  $M$ .

<sup>(1)</sup> WU WEN TSUN, *On the product of sphere bundles and the duality theorem modulo two* (à paraître en *Annals of Math.*).

<sup>(2)</sup> M. Ehresmann m'a fait remarquer que pour la sphère ordinaire on peut démontrer le théorème plus simplement comme suit : Il existe un champ de  $p$  vecteurs situés dans les éléments du champ donné et linéairement indépendants, sauf en un point  $A$ , de même un champ de  $q$  vecteurs situés dans les éléments orthogonaux et linéairement indépendants sauf en un point  $B \neq A$ . On fait la somme de vecteurs correspondants comme dans la démonstration précédente.

<sup>(3)</sup> Pour la définition de variété feuilletée voir C. EHRESMANN et G. REEB, *Comptes rendus*, 218, 1944, p. 995; G. REEB, *Comptes rendus*, 224, 1947, p. 1613.

<sup>(4)</sup> Cf. par exemple G. W. WHITEHEAD, *Annals of Math.*, 47, 1946, p. 779-785; 48, 1947, p. 783-785.

$M'$  et  $M''$  sont orientables et  $M''$  est un espace fibré sur la base  $M'$  dont les fibres sont des sphères de dimension  $2n-2$ . Pour que la variété  $M$  ait une structure presque complexe <sup>(5)</sup>, il faut qu'il existe un champ de I-transformations de  $M'$  tels que (a)  $I_v$  soit orthogonal à  $v$ ,  $v \in M'$ ; (b)  $I^2 = -1$ . On peut démontrer que (b) est une conséquence de (a). Évidemment (a) est équivalent à l'existence d'une section dans la fibration de  $M''$  sur  $M'$ . Les théorèmes de M. Eckmann et de M. Gysin <sup>(6)</sup> nous donnent alors les conditions nécessaires suivantes : (1)<sub>r</sub>  $\pi_r(M'') \approx \pi_r(M') + \pi_r(S_{2n-2})$ ; (2)<sub>s</sub>  $H^s(M'') \approx H^s(M' \times S_{2n-2})$ . Si  $M$  est une sphère  $S_{2n}$ ,  $M'$  et  $M''$  sont respectivement les variétés de Stiefel  $V_{2n+1,2}$  et  $V_{2n+1,3}$ . Les groupes d'homotopie  $\pi_r(V_{nm})$  ont été déterminés jusqu'à  $r \equiv n-m+2$  <sup>(7)</sup>. En particulier,  $\pi_{2n-4}(V_{2n+1,2}) \approx G_4$  si  $n$  est pair, où  $G_4$  est le groupe d'entiers mod 4. On voit donc que (1)<sub>2n-1</sub> n'est pas vérifié si  $n$  est pair. Les autres conditions (1)<sub>r</sub>, (2)<sub>s</sub> sont satisfaites pour tous les  $n, s$  et  $r$  où  $r \leq 2n$  et  $2n-1$  et par suite ne nous donnent rien. En résumé, on a

THÉOREME II. — *Les sphères  $S_n$  n'admettent pas la structure presque complexe, ni par conséquent la structure complexe.*

GÉOMÉTRIE. — *Théorème global sur les  $ds^2$  extérieurs généraux d'Einstein.*

Note de M. ANDRÉ LICHNEROWICZ et M<sup>me</sup> YVONNE FOURÈS-BRUHAT, présentée par M. Élie Cartan.

Nous nous proposons de démontrer ici un théorème analogue à ceux démontrés précédemment par l'un de nous <sup>(1)</sup>, dans le cas statique et des cas voisins, par une méthode qui nécessite très peu d'hypothèses sur les lignes de temps.

Les variations du tenseur de Ricci correspondant à une variation infiniment petite des coefficients de la forme quadratique fondamentale de l'espace temps sont <sup>(2)</sup>

$$\delta R_{\alpha\beta} = -\nabla_\lambda (\delta \Gamma_{\alpha\beta}^\lambda) + \nabla_\beta (\delta \Gamma_{\alpha\lambda}^\lambda),$$

ou

$$\delta R_{\alpha\beta} = \nabla_\lambda U_{\alpha\beta}^\lambda,$$

avec

$$U_{\alpha\beta}^\lambda = -\delta \Gamma_{\alpha\beta}^\lambda + \frac{1}{2} (\delta \Gamma_{\alpha\mu}^\lambda \delta_\beta^\mu + \delta \Gamma_{\beta\mu}^\lambda \delta_\alpha^\mu),$$

<sup>(5)</sup> C. EHRESMANN, *Sur la théorie des espaces fibrés* (Colloque de Topologie algébrique, 1947); voir aussi H. HOPF, *Zur Topologie der komplexen Mannigfaltigkeiten* 1948.

<sup>(6)</sup> *Comm. Math. Helv.*, 14, 1941-42, p. 234-256 et p. 61-122.

<sup>(7)</sup> J. H. C. WHITEHEAD, *Proc. Lond. Math. Soc.*, 48, 1944, p. 243-291; 49, 1947, p. 479-481; cf. aussi B. ECKMANN, *Comm. Math. Helv.*, 15, 1942-43, p. 318-339.

<sup>(1)</sup> Cf. LICHNEROWICZ, *Problèmes globaux en mécanique relativiste*, Paris, 1939.

<sup>(2)</sup> Cf. EINSTEIN et PAULI, *Annals of Math.*, 44, n° 2, avril 1943, p. 131-137, EINSTEIN, *Matematicas y fisica teorica*, 2, nos 1 et 2, décembre 1941.



donc

$$(1) \quad g^{\alpha\beta} \partial R_{\alpha\beta} = g^{\alpha\beta} \nabla_\lambda U_{\alpha\beta}^\lambda = \nabla_\lambda (g^{\alpha\beta} U_{\alpha\beta}^\lambda) = \nabla_\lambda h^\lambda,$$

$h^\lambda$  étant les composantes d'un vecteur contrevariant. Considérons un  $ds^2$  extérieur régulier partout, solution des équations d'Einstein

$$R_{\alpha\beta} = 0,$$

et un  $ds^2$  voisin du premier, satisfaisant à l'intérieur d'un tube d'univers limité par une hypersurface engendrée par des lignes de temps aux équations du cas intérieur

$$R_{\alpha\beta} = \chi (\rho u_\alpha u_\beta - p g_{\alpha\beta}),$$

coïncidant avec le premier à l'extérieur du tube d'univers et se raccordant avec lui, au sens de Schwarzschild sur l'hypersurface frontière.

Les deux  $ds^2$  étant réguliers partout, l'équation (1) peut s'écrire :

$$II) \quad \iiint_V g^{\alpha\beta} \partial R_{\alpha\beta} \sqrt{-g} dx^1 dx^2 dx^3 = \text{flux}_\Sigma \vec{h}.$$

$\Sigma$  désignant une hypersurface formée par une portion de frontière du tube d'univers considéré et deux sections d'espace  $t=0$ ,  $t=T$ , qui limite un domaine à quatre dimensions  $V$ .

Dans ce domaine

$$\begin{aligned} \partial R_{\alpha\beta} &= \chi (\rho u_\alpha u_\beta - p g_{\alpha\beta}), \\ g^{\alpha\beta} \partial R_{\alpha\beta} &= \chi (\rho - 4p) > 0, \end{aligned}$$

$p$  étant petit par rapport à  $\rho$ .

Le premier membre de (2) augmente donc indéfiniment avec  $T$ , tandis que le deuxième membre reste fini si les volumes découpés sur les sections d'espace  $t=T$  sont bornés, le vecteur  $\vec{h}$ , restant fini, et nul sur les hypersurfaces latérales. L'égalité (2) est alors impossible, les  $ds^2$  ne peuvent être réguliers partout. Un  $ds^2$  intérieur étant toujours régulier dans le domaine qu'il meuble, nous énonçons :

THEOREME. — Dans un champ extérieur tout tube d'univers découpant sur les sections d'espace des volumes bornés et qui peut être meublé par une matière de faible densité contient nécessairement des singularités du champ extérieur.

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — Sur une propriété caractéristique commune aux cercles plans, aux cercles géodésiques et aux surfaces à courbure moyenne constante. Note de M. ILIE POPA, présentée par M. Elie Cartan.

1. Soit  $r \doteq \bar{r}(s)$  l'équation d'une courbe plane régulière  $\Gamma$ . Par chaque point  $M(s)$  de  $\Gamma$ , considérons le vecteur  $\bar{\varepsilon}$ , fonction uniforme, continue, dérivable du point  $M$  et ayant une longueur telle que son carré puisse être

négligé. Alors la courbe  $\Gamma_1: \bar{r}_1 = r + \varepsilon$  est une *déformée infinitésimale* de  $\Gamma$ . Si  $\Gamma$  est fermée, ayant  $\mathcal{L}$  pour longueur, nous supposons  $\bar{\varepsilon}(s)$  périodique ayant  $\mathcal{L}$  pour amplitude, de manière que  $\Gamma_1$  soit aussi fermée.

Dans ces conditions, on a les relations

$$\mathcal{L}_1 = \mathcal{L} - \int_{\Gamma} x \bar{\varepsilon} \bar{n} ds,$$

$$\mathcal{A}_1 = \mathcal{A} - \int_{\Gamma} \bar{\varepsilon} \bar{n} ds,$$

où  $x$  est la courbure de  $\Gamma$ ,  $\bar{n}$  son vecteur normal unitaire orienté vers l'intérieur de  $\Gamma$ ;  $\mathcal{L}$  et  $\mathcal{L}_1$  les longueurs de  $\Gamma$  et  $\Gamma_1$  et  $\mathcal{A}$ ,  $\mathcal{A}_1$  les aires enfermées par celles-ci.

Si  $\Gamma$  est un cercle de rayon  $\mathcal{R}$ , alors, en éliminant la seule intégrale  $\int_{\Gamma} \bar{\varepsilon} \bar{n} ds$  entre les relations précédentes, on a  $\mathcal{A}_1 = \mathcal{R} \mathcal{L}_1 - \pi \mathcal{R}^2$ , c'est-à-dire une relation linéaire entre l'aire et la longueur de toute déformée infinitésimale du cercle. Réciproquement, si l'on veut que, pour toute déformée infinitésimale de  $\Gamma$ , on ait une relation telle que  $\mathcal{A}_1 = \alpha \mathcal{L}_1 + \beta$ ,  $\alpha$  et  $\beta$  indépendants de  $\bar{\varepsilon}$ , on devra satisfaire  $\int_{\Gamma} (1 - \alpha x) \bar{\varepsilon} \bar{n} ds = 0$  qui nous montre, d'après un théorème classique, que  $1 - \alpha x = 0$ , donc  $\Gamma$  doit être un cercle. Donc *la condition nécessaire et suffisante afin que, entre la longueur et l'aire de toute déformée infinitésimale de  $\Gamma$ , on ait une relation linéaire est que  $\Gamma$  soit un cercle.*

2. Soit  $\Gamma$  une courbe régulière et fermée tracée sur une surface  $\Sigma$  régulière. Nous considérons celles des déformées infinitésimales de  $\Gamma$  tracées sur  $\Sigma$ . On a les relations

$$\mathcal{L}_1 = \mathcal{L} - \int_{\Gamma} x_g \bar{\varepsilon} \bar{n} ds,$$

$$\mathcal{A}_1 = \mathcal{A} - \int_{\Gamma} \bar{\varepsilon} \bar{n} ds,$$

où  $x_g$  est la courbure géodésique de  $\Gamma$  sur  $\Sigma$ ,  $\bar{n}$  le vecteur unitaire normal à  $\Gamma$  situé dans le plan tangent à  $\Sigma$  et orienté vers la calotte  $\Omega$  de  $\Sigma$  limitée par  $\Gamma$ ;  $\mathcal{L}$ ,  $\mathcal{L}_1$  les longueurs de  $\Gamma$ ,  $\Gamma_1$  et  $\mathcal{A}$ ,  $\mathcal{A}_1$  les aires des calottes  $\Omega$ ,  $\Omega_1$  de  $\Sigma$  limitées par celles-ci. Donc, comme plus haut *la condition nécessaire et suffisante afin que, entre la longueur et l'aire de toute déformée infinitésimale de  $\Gamma$  (située sur  $\Sigma$ ), on ait une relation linéaire (à coefficients indépendants de la déformation) est que celle-ci soit un cercle géodésique de  $\Sigma$ .*

La condition de fermeture du cercle géodésique  $\Gamma$  est (d'après un théorème de Darboux) que  $\Sigma$  soit à courbure totale constante.

3. Soit  $\Sigma$  une surface régulière et fermée et  $\Sigma_1$  une de ses déformées infinité-



simales. On a les relations

$$\mathcal{A} = \mathcal{A}_1 + \iint_{\Sigma_1} \kappa_1 \bar{N}_1 d\Sigma,$$

$$V = V_1 + \iint_{\Sigma_1} \bar{N}_1 d\Sigma,$$

où  $\kappa$  représente la courbure moyenne de  $\Sigma$ ,  $N$  son vecteur unitaire normal orienté vers l'extérieur de  $\Sigma$ ;  $\mathcal{A}_1$ ,  $\mathcal{A}$ , les aires de  $\Sigma$  et  $\Sigma_1$ , et  $V$ ,  $V_1$  les volumes enfermés par celles-ci. On aura donc : *la condition nécessaire et suffisante afin que, entre l'aire et le volume de toute surface formée infinitésimale de  $\Sigma$ , on ait une relation linéaire (à coefficients indépendants de la déformation), est que  $\Sigma$  soit à courbure moyenne constante*. La condition de fermeture d'une pareille surface est assez compliquée.

STATISTIQUE. — Valeurs caractéristiques du coefficient de corrélation par rang de Kendall dans le cas général. Note de M. MARCEL-PAUL SCHÜTZENBERGER, présentée par M. Gaston Julia.

Kendall (1) a défini un coefficient de corrélation par rang

$$\tau = \frac{4}{n(n-1)} \sum_{i,j} X_{ij} = \dots$$

où  $X_{ij}$  est une indicatrice égale à 1 ou à 0 suivant que la paire  $(i, j)$  est rangée ou non dans le même ordre dans les deux séries  $S$  et  $\bar{S}$  de  $n$  objets à comparer.

Bien que cette expression ne soit pas à proprement parler un véritable coefficient de corrélation, son usage se recommande pourtant dans de nombreux cas comme plus commode et plus naturel que le coefficient  $\rho$  de Spearman.

Pour étudier la répartition de  $\tau$  quand sa valeur moyenne n'est pas nulle, on considérera le modèle probabiliste suivant :

Les classements dans  $S$  et  $\bar{S}$  sont ceux des valeurs hypothétiques  $a_1, a_2, \dots, a_n$  et  $\bar{a}_1, \bar{a}_2, \dots, \bar{a}_n$ , prises dans les deux séries de tirages indépendants par les variables aléatoires  $A$ , réparties sur un même axe, selon des fonctions  $F$ , sur lesquelles diverses hypothèses peuvent être faites.

Dans le cas général, les moments d'ordre élevé de la répartition de  $\tau$  ont une expression compliquée, cependant au moyen des coefficients

$$\begin{aligned} \phi_{ij} &= \int_{-\infty}^{+\infty} F_i(t) dF_j(t) - F_j(t) dF_i(t), \\ \phi_{ijkl} &= \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} F_i(t-t') F_j(t'+t) F_k(t-t') F_l(t'+t) - F_i(t-t') dF_j(t'+t) dF_k(t-t') dF_l(t'+t), \end{aligned}$$

(qui ne sont autres que les déviations d'indépendance définies dans une Note

(1) A new measure of rank correlation-Biometrika, 20, 1933, p. 81.

antérieure <sup>(2)</sup>], on peut calculer simplement les valeurs de la moyenne  $\bar{\tau}_{11}$  et de la variance  $\sigma_{11}^2$  de  $\tau_{11}$  entre deux classements aléatoires :

$$\bar{\tau}_{11} = \frac{2}{n(n-1)} \sum_{(i,j)} \delta_{ij}^2,$$

$$\sigma_{11}^2 = \frac{8}{n^2(n-1)^2} \sum_{(i,j,k)} S \gamma_{ijk} (\gamma_{ijk} - 2 \delta_{ij} \delta_{jk}) + \frac{4}{n^2(n-1)^2} \sum_{(i,j)} (1 - \delta_{ij}^2)$$

(S, sommation sur les 3 permutations :  $ijk, jki, kij$ ).

Remarquons que si, pour  $m$  objets  $a, b, \dots, m$ , la probabilité qu'ils soient observés dans cet ordre est désignée par  $\text{Prob}[a, b, c, \dots, m]$ , on a

$$\delta_{ij} = \text{Prob}[a_i a_j] - \text{Prob}[a_j a_i]$$

$$\gamma_{ijk} = \text{Prob}[a_i a_j] \times \text{Prob}[a_j a_k] - \text{Prob}[a_i a_k a_j].$$

La théorie des *formes polaires* permet d'en déduire les expressions correspondantes  $\bar{\tau}_{12}$  et  $\sigma_{12}^2$  relatives au cas où les deux séries de tirage aléatoire S et S' sont effectués dans deux *familles différentes* des fonctions  $F_i$  et  $F'_i$  et l'on vérifie l'inégalité de Schwartz  $\bar{\tau}_{12}^2 \leq \bar{\tau}_{11} \times \bar{\tau}_{22}$ .

Notamment la corrélation  $\tau_{01}$  entre un classement aléatoire et le classement *a priori* où l'on pose  $A_1 < A_2 < A_3 < \dots < A_n$  a pour valeurs caractéristiques

$$\bar{\tau}_{01} = \frac{2}{n(n-1)} \sum_{(i,j)} \delta_{ij}$$

$$\sigma_{01}^2 = \frac{8}{n^2(n-1)^2} \sum_{(i,j,k)} (\gamma_{jki} + \gamma_{kij} - \gamma_{ijk}) + \frac{4}{n^2(n-1)^2} \sum_{(i,j)} (1 - \delta_{ij}^2).$$

Dans tous les cas si  $d$  est une *borne inférieure* des  $|\delta_{ij}|$ ,  $\sigma^2$  est majorée par

$$\frac{2}{3} \times \frac{2n-1}{n(n-1)} \times (1-d^2).$$

Cette valeur est en général *plus grande* que celle donnée par Kendall

$$\frac{2}{9} \times \frac{2n+5}{n(n-1)},$$

mais est *toujours valable* et non pas seulement dans l'hypothèse restrictive où tous les classements de tous les triples d'objets ont la même probabilité  $1/6$ .

---

(2) M. P. SCHÜTZENBERGER, *Comptes rendus*, 225, 1947, p. 227.



HYDRODYNAMIQUE. — *Vagues engendrées par une source pulsatoire en mouvement horizontal rectiligne uniforme. Application au tangage en marche.* Note (\*) de M. **ROGER BRARD**, présentée par M. Émile-Georges Barrillon.

Nous étudions le potentiel d'une source pulsatoire en translation horizontale uniforme dans un fluide pesant limité par une surface libre et utilisons le principe de phase stationnaire pour interpréter ce potentiel <sup>(1)</sup>. Soient M un point du fluide,  $S_z$  la position de la source à l'époque  $\tau$ ,  $m$  et  $s_z$  les projections de M et  $S_z$  respectivement sur la surface libre,  $V$  la vitesse de la source,  $T_{wa}$  sa période,  $\sigma$  sa demi-amplitude. Posons  $r_\tau = s_z m$ ,  $\varphi = s_z s_z m$ ,  $\omega = s_z s_z m$ , et  $\Psi = g(t - \tau)^2/4 r_\tau + 2\pi\tau/T_{wa}$ . En appliquant deux fois le principe au calcul approché du potentiel, nous obtenons pour la contribution à l'époque  $t$  des ondes émises par la source aux époques  $\tau < t$  l'expression

$$\Phi_1(x, y, z, t) \cong \frac{\sigma}{2\sqrt{2}} \int_{-\infty}^t \frac{1}{r_\tau} \exp \left[ \frac{g(t-\tau)^2}{4 r_\tau} \frac{z + \zeta}{r_\tau} \right] \times \sum \left\{ \left[ \pm \frac{2\pi}{T_{wa}} - \frac{g(t-\tau)^2}{4 r_\tau^2} V \cos \omega \right] \sin \Psi(\tau) \right\} d\tau;$$

le signe  $\Sigma$  indique que l'intégrant est la somme de deux termes correspondant l'un aux signes supérieurs, l'autre aux signes inférieurs. Une dernière application du principe montre que l'onde en M à l'époque  $t$  est formée des ondes émises aux époques antérieures  $\tau$  pour lesquelles  $\partial\Psi/\partial\tau = 0$ . La discussion met en évidence le paramètre  $\gamma = 2\pi V/gT_{wa}$ , rapport entre la vitesse de la source et la célérité de la houle de période  $T_{wa}$ . Elle introduit également des quantités  $\varphi_1(\gamma)$ ,  $\varphi_2(\gamma)$ ,  $\varphi_3(\gamma)$  jouissant des propriétés suivantes :

a.  $0 \leq \varphi_1(\gamma) \leq 19^\circ 28' - [\varphi_1 \text{ décroît de } 19^\circ 28' \text{ à } 0^\circ \text{ quand } \gamma \text{ croît de } 0 (T_{wa} = \infty, V \neq 0) \text{ à } +\infty]$ ;

b.  $19^\circ 28' \leq \varphi_2(\gamma) < 90^\circ - [\varphi_2 \text{ croît de } 19^\circ 28' \text{ à } 90^\circ \text{ quand } \gamma \text{ croît de } 0 \text{ à } 1/4]$ ;

c.  $\varphi_1(\gamma) + \varphi_3(\gamma) < 90^\circ - [\varphi_3 \text{ décroît de } 90^\circ \text{ à } 0^\circ \text{ quand } \gamma \text{ croît de } 1/4 \text{ à } +\infty]$ .

On obtient les résultats que voici :

1° Si  $\gamma < 1/4$ , il existe deux valeurs  $\omega_1$  et  $\omega_1''$  de  $\omega$  pour toute valeur de  $\varphi < \varphi_1(\gamma)$ . Ces deux racines, qui correspondent au signe supérieur dans  $\Psi$ , vérifient les inégalités  $0 < \omega_1' < \omega_1'' < 90^\circ$  avec  $\lim_{\varphi \rightarrow 0} \omega_1' = 0$ ,  $\lim_{\varphi \rightarrow 0} \omega_1'' = 90^\circ$ ,  $\lim_{\varphi \rightarrow \varphi_1} \omega_1' = \lim_{\varphi \rightarrow \varphi_1} \omega_1''$  (la valeur commune de ces deux dernières limites étant  $70^\circ 32'$ ).

(\*) Séance du 21 juin 1948.

(1) Cf. R. BRARD : *Cours de Théorie du Navire à l'École Nationale Supérieure du Génie Maritime*, éd. 1946-1947, p. 90. Le plan des  $xoy$  coïncide avec la surface libre; l'axe des  $z$  est orienté vers le haut; la cote  $\zeta$  de la source est négative.

si  $V \neq 0$ ,  $T_{wa} = \infty$ , c'est-à-dire si la source a une intensité constante). En outre, pour  $\varphi < \varphi_2(\gamma)$ , donc *a fortiori* pour  $\varphi < \varphi_1$ , il existe encore deux racines  $\omega'_2$ ,  $\omega''_2$  qui correspondent au signe inférieur dans  $\Psi'$  et vérifient les inégalités  $0 < \omega'_2 < \omega''_2 < 90^\circ$ , avec, pour  $\varphi < \varphi_1$ ,  $0 < \omega'_2 < \omega'_1$ ,  $\omega'_1 < \omega''_2 < 90^\circ$ . On a  $\lim_{\varphi \rightarrow \varphi_2} \omega'_2 = \lim_{\varphi \rightarrow \varphi_2} \omega''_2$ , la valeur commune de ces limites étant nulle pour  $\gamma = 1/4$  et égale à  $70^\circ 32'$  si  $\gamma = 0$  ( $T_{wa} = \infty$ ,  $V \neq 0$ ). Enfin, il existe une troisième racine  $\omega_3$  correspondant encore au signe inférieur dans  $\Psi'$  et qui varie de  $180^\circ$  à  $0^\circ$  quand  $\varphi$  croît de  $0$  à  $180^\circ$ .

Les vagues relatives aux racines  $\omega'_1$  et  $\omega'_2$  sont analogues aux vagues transversales que la source engendrerait si son intensité était constante. Les vagues relatives aux racines  $\omega''_1$  et  $\omega''_2$  sont de même analogues aux vagues divergentes. Les crêtes et creux ne sont pas fixes par rapport à la source. Ils s'en éloignent ou s'en rapprochent selon qu'ils correspondent aux racines  $\omega'_1$ ,  $\omega'_2$  ou aux racines  $\omega''_1$ ,  $\omega''_2$ . La vague relative à  $\omega''_3$  dessine un ovale qui contient le point  $s_i$ ; les crêtes et creux correspondants s'éloignent constamment de  $s_i$ .

2° Si  $\gamma > 1/4$ , les racines  $\omega'_1$  et  $\omega''_1$  existent pour  $\varphi < \varphi_1(\gamma)$ . En outre pour  $\varphi < \varphi_2(\gamma)$ , *a fortiori* si  $\varphi < \varphi_1(\gamma)$ , il existe deux racines  $\omega'_3$ ,  $\omega''_3$  qui vérifient les inégalités  $\omega'_1 < \omega'_3 < \omega''_3 < 180^\circ$  pour  $\varphi < \varphi_1(\gamma)$ . On a  $\lim_{\varphi \rightarrow \varphi_2} \omega'_3 = \lim_{\varphi \rightarrow \varphi_2} \omega''_3$ , la valeur commune de ces deux limites étant  $125^\circ 14'$  pour  $\gamma$  infini; les crêtes et creux correspondant à  $\omega''_3$  s'éloignent de  $s_i$ ; ceux qui correspondent à  $\omega'_3$  s'en éloignent ou s'en rapprochent suivant que  $\gamma$  est supérieur ou inférieur à  $\sin(\omega + \varphi)/4 \sin \varphi$ . Contrairement à ce qui a lieu pour  $\gamma < 1/4$ , la zone perturbée de la surface libre est tout entière vers l'arrière de la source, à l'intérieur d'un dièdre dont l'arête est la verticale de  $S_i$  et dont la demi-ouverture  $\varphi_3$  tend vers zéro avec  $1/\gamma$ .

Ces résultats ont permis de prévoir que le tangage d'un navire sur houle régulière est profondément influencé par la valeur numérique de  $\gamma$  ( $T_{wa}$  est ici la période apparente de la houle incidente). Ces prévisions ont été confirmées par des expériences sur modèles effectuées au Bassin d'Essais de la Marine : la période apparente pour laquelle l'amplitude du tangage est maxima est une fonction décroissante de  $\gamma$ ; sa variation est si rapide pour  $\gamma$  voisin de  $1/4$  que tout se passe comme s'il existait deux régimes distincts, l'un pour  $\gamma < 1/4$ , l'autre pour  $\gamma > 1/4$  (2).

(2) Cf. R. BRARD, *Introduction à l'étude théorique du tangage en marche* [Bulletin de l'Association Technique Maritime et Aéronautique, 1948 (sous presse)].



ASTROPHYSIQUE. — *Sur le champ magnétique périodique de certaines étoiles.*

Note (\*) de M. **ANTONIO GRÃO**, présentée par M. Louis de Broglie.

Nous avons étudié (1) le champ magnétique engendré par la rotation de masses sphériques (même non électrisées). Les résultats obtenus expliquent le champ magnétique général de la Terre, du Soleil et de l'étoile 78 Vir (2), ainsi que les moments magnétiques du neutron et du proton. Il y a lieu de généraliser quelque peu ces résultats pour pouvoir les appliquer à certaines étoiles à champ magnétique variable. Dans les conditions que nous envisageons ici les fonctions d'onde non arbitraires électriques ( $\Phi_{m1}$ ;  $m = 1, 2, 3, 4$ ) et matérielles ( $\Psi_{m1}$ ) satisfont, pour  $n = 1$  (niveau électronique), aux équations

$$(1a, b) \quad \Delta \Phi_{m1} = \gamma \left( \beta_1 - \frac{\partial^2}{\partial (x^1)^2} \right) \Phi_{m1}; \quad \Delta \Psi_{m1} = \alpha_1 \Psi_{m1},$$

$\gamma$  étant la courbure moyenne de l'espace-temps (3). Par suite du terme en  $\frac{\partial^2}{\partial (x^1)^2}$  de (1a), la généralisation minima de la relation  $\Phi_{m1} = \lambda \Psi_{m1}$  ( $\lambda$  constante), caractéristique du cas statique sans aimantation permanente (4), consiste à chercher une solution de la forme

$$(2) \quad \Phi_{m1}(x^1, x^2, x^3, x^4) = \lambda(x^1) \Psi_{m1}(x^1, x^2, x^3) + \varphi_{m1}(x^1, x^2, x^3),$$

$x^4 \equiv ct$  étant la coordonnée temporelle. On obtient donc en portant (2) dans (1a) tout en tenant compte de (1b)

$$(3a, b) \quad \frac{d^2 \lambda}{dt^2} - \left[ \frac{c^2(x^1 - \gamma_1^2)}{1 + \frac{\partial^2}{\partial (x^1)^2} \gamma} \right] \lambda = \frac{a^2}{1 + \frac{\partial^2}{\partial (x^1)^2} \gamma}; \quad \Delta_1 \varphi_{m1} - \gamma_1^2 \varphi_{m1} = a \Psi_{m1},$$

$a$  étant une constante. Le cas statique, déjà étudié, correspond donc à  $\alpha_1 = \gamma_1^2$ , et  $a = 0$ . L'équation (3b) permet alors de poser  $\varphi_{m1} = 0$  et l'on voit que ces fonctions peuvent être considérées comme de petites quantités dans le cas quasi-statique (variations lentes de  $\lambda$ ). Nous ne nous intéressons ici qu'à la solution périodique de (3a), ce qui donne la condition  $\alpha_1 < \gamma_1^2$  et conduit à  $\lambda = \lambda_0 - A \sin \sigma t$  en choisissant convenablement l'origine des temps,  $A$  étant l'amplitude de l'oscillation de  $\lambda$  et

$$(4a, b) \quad \lambda_0 = \frac{a}{\gamma_1^2 - \alpha_1}; \quad \sigma = c \sqrt{\frac{\gamma_1^2 - \alpha_1}{1 + \frac{\partial^2}{\partial (x^1)^2} \gamma}}.$$

(\*) Séance du 21 juin 1948.

(1) *Comptes rendus*, 224, 1947, p. 1813-223; 1947, p. 921; 226, 1948, p. 645 et 1298; *Gazeta de Mat.*, Lisbonne, n° 34 et 35, 1947.

(2) Le champ magnétique (1300 gauss au pôle) de cette étoile a été déterminé par H. W. Babcock au Mount Wilson (*Astroph. J.*, 105, 1947, p. 105-110) par l'analyse de l'effet Zeeman des raies métalliques d'absorption.

(3) Pour la signification des autres symboles, voir les Notes et le Mémoire cités.

Avec cette solution la fonction (2), introduite dans les expressions des tenseurs symétriques de densité d'énergie-impulsion matérielle ( $T_{ik}$ ) et électrique ( $U_{ik}$ ), donne la relation  $U_{ik} = \pm \lambda^2 \gamma \sqrt{\gamma} T_{ik}$  comme dans le cas statique (<sup>4</sup>), quand on néglige les termes qui dépendent de la très petite quantité  $\alpha_1 - \gamma_1 \beta_1$ , ainsi que la petite influence des  $\varphi_{m1}$  sur  $U_{ik}$ . Ce résultat permet donc, en suivant le raisonnement utilisé dans le cas statique (<sup>4</sup>), de déduire des équations du champ métrique, pour les sphères en rotation envisagées ici, la formule fondamentale de proportionnalité du moment magnétique au moment de rotation (<sup>4</sup>). Il va sans dire que le coefficient  $\lambda^2$  de cette formule est maintenant le carré de la solution périodique trouvée ci-dessus et l'on obtient

$$(5) \quad M_{\text{magn.}} = \pm (\lambda_0 + \Lambda \sin \sigma t)^2 [\gamma_0 + \Gamma \sin(\sigma t + \delta)] \frac{2(m_0)e}{ec} KM_{\text{rot.}},$$

puisque le coefficient  $\gamma$  éprouve évidemment aussi une variation périodique (de même période), les variations de  $\lambda$  étant dues en dernière analyse aux modifications de la distribution (légèrement différente d'une distribution à symétrie sphérique) de la densité et de la vitesse de rotation (modifications compatibles avec un  $M_{\text{rot.}}$  constant).

Considérons le cas particulier très important où  $a = 0$  (avec  $\alpha_1 \neq \gamma_1 \beta_1$ ) et où les deux solutions  $\pm$  de (5) sont réalisées *alternativement* pour des périodes successives de  $\lambda$ . Soit  $N$  le nombre de périodes complètes de  $\lambda$  depuis  $t = 0$ . L'expression (5) devient donc

$$(6) \quad M_{\text{magn}} = (-1)^N (\Lambda^2 \sin^2 \sigma t) [\gamma_0 + \Gamma \sin(\sigma t + \delta)] \frac{2(m_0)e}{ec} KM_{\text{rot.}}$$

$M_{\text{magn}}$  étant par exemple supposé positif pour  $N = 0$ . On a ainsi une variation périodique continue de  $M_{\text{magn}}$  avec  $dM_{\text{magn}}/dt = 0$  lorsque  $M_{\text{magn}} = 0$  et dont la période magnétique  $\tau_m = 4\pi/\sigma$  est le double de la période  $\tau = 2\pi/\sigma$  de  $\lambda$ . La formule (6) explique le champ magnétique périodique de certaines étoiles des types B8 à FO dont le spectre présente des raies métalliques d'absorption d'intensité variable. Parmi ces étoiles, BD — 18°3789, étudiée récemment par H. W. Babcock (<sup>5</sup>), est particulièrement intéressante. Sa période magnétique  $\tau_m = 9,295$  jours et la valeur absolue maxima du champ polaire est environ 6000 gauss. La polarité magnétique s'*inverse* d'une demi-période magnétique à la demi-période suivante conformément à l'expression (6). D'après (4b) on a d'ailleurs ici  $\gamma\beta_1 - \alpha_1 = 3,2 \times 10^{-33}$  (cm<sup>-2</sup>). Les observations ne sont pas encore suffisamment nombreuses pour décider si  $dM_{\text{magn}}/dt = 0$  quand  $M_{\text{magn}} = 0$  comme l'exige (6).

(<sup>4</sup>) *Gazeta de Mat.*, loc. cit.

(<sup>5</sup>) *Publ. Astr. Soc. Pacif.*, 59, 1947, p. 112-122 et surtout p. 260.



CHALEUR. — *Note sur l'échauffement produit par le rayonnement solaire dans des enceintes closes par des parois absorbantes.* Note (\*) de M. HIPPOLYTE PARODI, présentée par M. Albert Caquot.

La théorie classique des degrés-jours suppose que les besoins journaliers de chaleur sont proportionnels aux différences entre température interne  $\theta_0$  et température moyenne du jour  $\theta$ . L'action du rayonnement solaire est négligée. Les statistiques d'exploitation de nombreuses installations de chauffage électrique font ressortir une consommation d'énergie inférieure de 25 à 30 % à la consommation calculée par la méthode des degrés-jours. Nous attribuons cette différence à l'action du rayonnement solaire et, en première approximation nous admettons que la réduction journalière de consommation est proportionnelle au rayonnement solaire global (direct + diffus)  $R_j$  du jour considéré. Nous appelons température efficace la grandeur  $\theta_j + \lambda R_j$ .

Si nous remarquons qu'il existe dans nos climats deux mois de l'année, mai et septembre, pour lesquels les conditions atmosphériques sont telles qu'il n'est nécessaire ni de réchauffer ni de refroidir les locaux, nous pourrions alors admettre que les températures efficaces de ces mois sont égales et que les besoins correspondants de chaleur sont nuls.

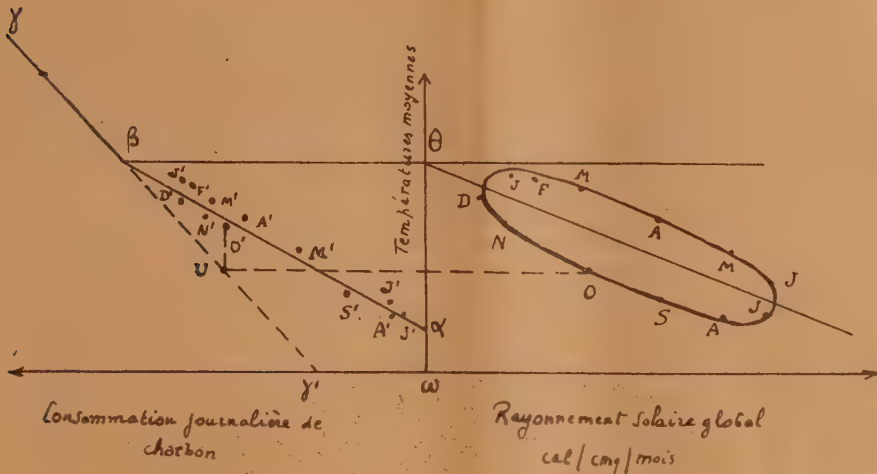
Cette condition nous permet de déterminer la valeur  $\lambda = 0,116$  et de dresser le tableau ci-dessous :

Mois de l'année.	Rayonnement (cal/cm <sup>2</sup> ).	Températures.		
		Moy. mensuelle.	Efficaces.	Corrections.
Septembre.....	298	14,99	18,45	3,46
Octobre.....	172	10,32	12,31	1,99
Novembre.....	87	6,16	7,17	1,01
Décembre.....	63	3,42	4,15	0,75
Janvier.....	75	2,92	3,79	0,87
Février.....	138	3,85	5,45	1,61
Mars.....	255	6,49	9,44	2,96
Avril.....	337	9,74	13,64	3,92
Mai.....	424	13,55	18,45	5,10
Juin.....	492	16,66	22,36	5,73
Juillet.....	460	18,32	23,66	5,36
Août.....	391	17,86	22,39	4,55

*Comparaison de ces résultats avec les résultats expérimentaux.* — La vérification pratique de ces résultats est fournie par l'examen des statistiques d'exploitation d'importantes installations de chauffage électrique ou de chauffage central au charbon, dans lesquelles les consommations sont

(\*) Séance du 14 juin 1948.

mesurées chaque jour ainsi que les degrés-jours normaux. La figure ci-dessous se rapporte à une installation de chauffage central de Paris, pour laquelle les températures et les rayonnements globaux mesurés au Parc Saint-Maur sont utilisables.



Les consommations journalières de charbon sont portées en abscisses dans la partie gauche du diagramme, en fonction des températures journalières moyennes portées en ordonnées. Cette courbe, purement empirique, se décompose pratiquement en deux segments de droites  $\alpha\beta$  et  $\beta\gamma$  se coupant au point  $\beta$  d'ordonnée  $1^{\circ}\text{C.}$  environ.

La partie droite de la figure représente en fonction des températures journalières moyennes, le rayonnement solaire global sur un plan horizontal. L'axe de la courbe elliptique passant par les douze points correspondant aux douze mois de l'année, coupe l'axe des températures en un point  $\theta$  ayant à peu près la même ordonnée que le point  $\beta$ .

Le segment de droite  $\beta\gamma$  correspond aux conditions de chauffage pendant les périodes où le rayonnement solaire est effectivement négligeable et son prolongement  $\beta\gamma$  représenterait la consommation de charbon si aucune autre source de chaleur n'entrait en jeu.

Si pour un mois quelconque, octobre par exemple, nous portons à partir du point  $u$  correspondant à la température moyenne d'octobre, une longueur verticale  $UO'$  égale à la correction calculée ci-dessus, nous trouvons un point  $O'$ . En répétant cette construction pour chacun des douze mois de l'année, nous trouvons douze points qui se placent au voisinage immédiat de la droite  $\alpha\beta$  obtenue d'une façon absolument empirique.

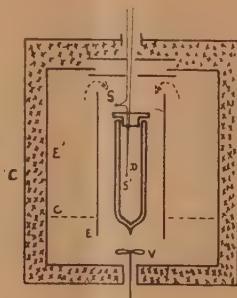


CALORIMÉTRIE. — *Un calorimètre pour la mesure des chaleurs de mouillage.*

Note (\*) de M. Louis WEIL, présentée par M. Aimé Cotton.

On sait depuis Pouillet <sup>(1)</sup> que, lorsqu'on met en contact une poudre avec un liquide, il y a dégagement de chaleur fonction de la nature du corps mouillé et proportionnelle à l'étendue de sa surface. En principe ce dégagement de chaleur est instantané; en pratique, il est accompagné et suivi d'un certain nombre d'effets secondaires qu'il faut connaître pour éliminer leur influence sur la mesure. L'expérience doit donc s'étendre sur un intervalle de temps assez grand, qui, dans des expériences de contrôle, peut s'étendre sur plusieurs heures.

Il y a intérêt dans ces conditions à employer un calorimètre adiabatique <sup>(2)</sup>, <sup>(3)</sup>. Dans l'appareil que nous avons réalisé, qui est à réglage automatique, le vase calorimétrique proprement dit D est un vase Dewar de 50<sup>cm</sup>³ fermé par un bouchon en ébonite. Il est suspendu par des fils à l'intérieur d'un écran cylindrique E en tôle d'aluminium, disposé lui-même dans un récipient fermé E' en aluminium. Ce récipient est placé à l'intérieur d'une caisse C bourrée de laine de verre et revêtue extérieurement de papier métallisé pour réduire les échanges par rayonnement.



L'intérieur de E' se trouvant ainsi isolé de la salle, on rend le calorimètre adiabatique en y maintenant la température égale à celle qui règne dans le vase Dewar D. Le ventilateur V assure l'homogénéité de température à l'intérieur de la chemise E : nous avons vérifié que la variation de température était inférieure à 1/100° de degré entre le niveau du haut et du bas du vase Dewar. Les mouvements de l'air s'accompagnent d'une dissipation d'énergie qui fait que l'enceinte fermée est toujours plus chaude que le laboratoire.

(\*) Séance du 14 juin 1948.

(1) *Ann. de Ch. et de Phys.*, 20, 4822, p. 141.

(2) W. A. PATRICK et F. V. GRIMM, *J. Amer. Chem. Soc.*, 43, 1921, p. 2144.

(3) WICKE, *Z. Phys. Chemie*, 193, 1944, p. 417.

Un couple thermoélectrique, dont les soudures sont l'une S' à l'intérieur, l'autre S sur le couvercle du vase Dewar D, sert au réglage de l'égalité de température en commandant par l'intermédiaire du dispositif antérieurement décrit (\*) l'établissement ou la rupture du courant dans une résistance annulaire plate C.

À l'intérieur du vase Dewar, mais non représentés sur la figure, se trouvent de plus un dispositif d'agitation, constitué d'un piston à clapet se déplaçant verticalement dans un cylindre en clinquant et commandé par un électro-aimant à noyau plongeur extérieur, un dispositif de cassage d'ampoules, une résistance bobinée permettant en particulier l'étalonnage en quantités de chaleur, enfin le réservoir d'un thermomètre au 1/50 de degré, qu'une loupe permet de lire à 0°,001 près, le tout noyé dans le liquide pour lequel on se propose d'étudier le mouillage.

L'agitation interne du vase Dewar dégage également de la chaleur. La température de l'ensemble tend donc à monter. On remarque que c'est là une condition nécessaire pour que l'égalité de température puisse être maintenue entre D et E par simple chauffage de la résistance C.

Nous avons vérifié que le calorimètre était adiabatique, en étudiant la marche de température qui, à agitation interne constante, doit rester uniforme pendant des temps très longs et après une augmentation de température brusque due à un dégagement de chaleur à l'intérieur du calorimètre. Pendant 8 heures, au cours desquelles la température de D s'est progressivement élevée de 2,5 degrés, la marche de température est passée de 0,00582 à 0,00572 degré par minute, et cet écart n'est peut-être dû qu'à une variation de viscosité du liquide agité et à la variation de la puissance d'agitation qui l'accompagne. Un accroissement de température de 0°,5 en 10 minutes n'a altéré la marche que de 0,002 degré/minute.

Après une augmentation brusque de température, la marche régulière se rétablit en général au bout de 10 minutes. L'erreur qu'on commet en déterminant l'augmentation de température par une extrapolation des marches avant et après l'expérience est donc de l'ordre de 0°,002 et la masse en eau étant toujours voisine de 40<sup>g</sup>, il en résulte une erreur de l'ordre de 0,08 calorie.

Nous avons évalué la chaleur absorbée par la saturation en vapeur de liquide mouillant de l'atmosphère de l'ampoule initialement sèche. La correction, fonction de la température et du volume, due à ce phénomène, peut atteindre dans le benzène par exemple plus de 0,2 calorie.

La masse en eau a été déterminée en faisant passer un courant connu pendant un certain temps dans la résistance immergée.

Pour vérifier le bon fonctionnement de l'appareil ainsi construit, nous avons mesuré, dans trois expériences indépendantes, la chaleur de mouillage d'une

---

(\*) L. WEIL, *Comptes rendus*, 224, 1947, p. 810.

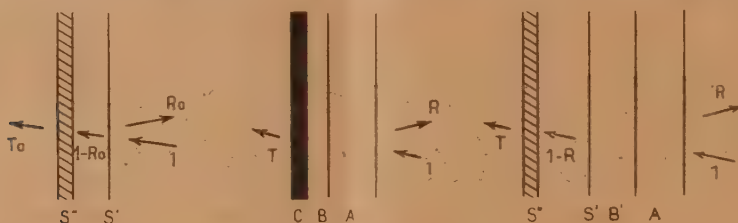


bentonite par la benzine distillée et séchée. Nous avons séché et scellé dans des ampoules respectivement 1,358, 2,793 et 3,826 grammes de poudre et avons obtenu respectivement 5,70, 5,75 et 5,85 calories par gramme. L'écart entre ces résultats est en accord avec la dispersion prévue.

OPTIQUE. — *Sur l'absorption de couches semi-transparentes complexes. Application aux filtres interférentiels.* Note (\*) de M. **CHARLES DUFOUR**, présentée par M. Aimé Cotton.

La modification du facteur de réflexion d'un métal massif au moyen de couches minces transparentes déposées sur le métal a déjà été étudiée par plusieurs auteurs <sup>(1)</sup> <sup>(2)</sup> <sup>(3)</sup>. Je me suis proposé d'étudier le cas des couches métalliques semi-transparentes recouvertes de couches minces transparentes en vue des applications à l'interférométrie.

1. *Propriété générale d'une couche semi-transparente absorbante recouverte d'un nombre quelconque de couches minces de matériaux non absorbants* (radiation monochromatique et incidence normale). — Une couche mince



réfléchissante et absorbante C peut être fictivement remplacée par une surface de séparation S' de même facteur de réflexion  $R_0$  suivie d'une couche S'' absorbante et non réfléchissante. L'énergie qui traverse S', non absorbante, vaut  $(1 - R_0)$ . L'absorption de S'' sera caractérisée par le coefficient  $\alpha$  tel que la transmission  $T_0$  s'écrive.

$$T_0 = \alpha (1 - R_0)$$

Supposons maintenant la couche C recouverte de couches non absorbantes telles que A et B. Quels que soient les indices et les épaisseurs de ces couches dont l'ensemble a un facteur de réflexion R, la conservation de l'énergie n'indique que la fraction  $(1 - R)$  de l'énergie incidente S'. Cette fraction sera

(\*) Séance du 7 juin 1948.

(1) F. ABELÈS, *Comptes rendus*, 224, 1947, p. 733-734.

(2) P. COTTON, *Annales de Physique*, mars-avril 1947, p. 227.

(3) A. F. TURNER, *J. O. S. A.*, 36, déc. 1946, p. 710.

partiellement absorbée par  $S''$  suivant la relation

$$T = \alpha(1 - R) \quad \text{d'où} \quad \frac{T}{1 - R} = \frac{T_0}{1 - R_0}.$$

Au point de vue des phases, il convient de remarquer que l'intersurface  $S'$  ne peut donner de réflexion avec un changement de phase autre que 0 ou  $\pi$  puisque aucune énergie n'est perdue sur  $S'$ .

Pour tenir compte du changement de phase à la réflexion sur la couche réelle C, il suffit de prévoir une épaisseur convenable de la couche fictive  $B'$  correspondant à la couche réelle B. Cela n'altère en rien les conclusions précédentes.

La conservation de  $T/(1 - R)$ , établie pour les rayons incidents tombant sur les couches non absorbantes, n'est pas vérifiée pour les incidents qui rencontrent d'abord la couche absorbante C.

2. *Vérification expérimentale.* — Nous nous sommes placé dans le cas de deux couches transparentes bas-indice, haut-indice, sur un métal; les épaisseurs ont été calculées de façon à accroître  $R$  ( $\lambda = 5460 \text{ \AA}$ )

$$\text{Verre—Ag—air} \quad R_0 = 0,86; \quad T_0 = 0,088; \quad R_0 + T_0 = 0,948,$$

$$\text{Verre—Ag—}\frac{\lambda}{8} \text{ Cryolithe—}\frac{\lambda}{4} \text{ SZn—air} \quad R = 0,939; \quad T = 0,041; \quad R + T = 0,980.$$

En toute rigueur  $T_0$  et  $R_0$  auraient dû être mesurés pour la couche verre—Ag—Cryolithe afin de conserver les conditions de la théorie précédente. Les écarts numériques restent cependant minimes :

$$\frac{T_0}{1 - R_0} = 0,63, \quad \frac{T}{1 - R} = 0,67.$$

3. *Application aux interféromètres Fabry-Pérot et aux filtres interférentiels.* — La théorie de l'étalon interférentiel parfait pour une radiation monochromatique donne comme expression de la transparence de l'appareil pour le sommet d'un anneau :  $\mathfrak{T} = T^2/(1 - R)^2$ .

Si nous constituons les miroirs d'un étalon par des lames d'Ag amélioré, comme indiqué précédemment,  $R$  est augmenté et, par suite, la résolution accrue sans diminution de  $\mathfrak{T}$ .

La même remarque s'applique aux filtres interférentiels, véritables étalons de Fabry-Pérot à très faible résolution.

4. *Exemple de vérification expérimentale.* — Filtre : Ag,  $\lambda/8$  cryolithe,  $\lambda/4$  SZn,  $\lambda/2$  cryolithe,  $\lambda/4$  SZn,  $\lambda/8$  cryolithe—Ag.

Longueur d'onde moyenne de la bande passante :  $\lambda_0 = 5380 \text{ \AA}$ .

Largeur de bande à mi-hauteur :  $2\Delta\lambda = 80 \text{ \AA}$ .

Transmission pour  $\lambda = 5380 \text{ \AA}$  :  $\mathfrak{T} = 0,26$ .

Les valeurs de  $R$  et  $T$  déduites de ces mesures sont :

$$R = 0,955 \quad T = 0,023, \quad \text{soit} \quad R + T = 0,978.$$

La bande passante est deux fois plus étroite que pour le filtre simple Ag—cryolithe—Ag de même transmission correspondant pour les couches d'argent à  $R_0 = 0,91$  et  $T_0 = 0,045$ .

SPECTROSCOPIE. — *Origine des spectres continus des gaz rares. Argon.*

Note (\*) de MM. **LOUIS HERMAN** et **CHARLES WENIGER**, présentée par M. Aimé Cotton.

Peu de travaux ont été consacrés jusqu'ici à l'étude des spectres continus émis par les gaz rares sous pression élevée, traversés par une décharge électrique. Pour augmenter l'intensité du spectre continu, on utilise généralement de fortes densités de courant. Dans ces conditions, la répartition d'intensité dans le spectre est indépendante de la nature du gaz émetteur (\*). Si l'on diminue le courant les raies d'arc apparaissent superposées au fond continu. Lorsque le courant diminue encore et devient très faible, on observe une nouvelle augmentation de l'intensité relative de l'émission continue. Ces modifications montrent, qu'en réalité, sous les régimes extrêmes ci-dessus, on a des émissions d'origine entièrement différente. Nous nous sommes proposé d'étudier les spectres continus sous faible régime qui seuls permettront de différencier les divers gaz.

Pour s'assurer que l'on a affaire réellement au spectre continu de l'argon, il est nécessaire d'éliminer toute trace d'hydrogène dont le spectre, également continu, se superpose à celui du gaz rare à partir du bleu vers les courtes longueurs d'onde. Nous avons utilisé, avec succès, deux procédés de purification : dans le premier, on ajoutait au gaz rare une petite quantité d'oxygène pur, la vapeur d'eau formée étant absorbée par l'anhydride phosphorique; dans le second, on faisait adsorber simplement l'hydrogène par du noir de palladium contenu dans une tubulure latérale plongée dans un réfrigérant. On vérifie que toute trace d'hydrogène a disparu par l'absence de la bande  $3064 \text{ \AA}$  de OH. En présence d'oxygène elle se comporte comme une bande *ultime* de grande sensibilité.

On observe un spectre continu intense s'étendant jusqu'à  $2000 \text{ \AA}$  au moins, même lorsque l'argon est très pur et l'on ne peut retenir la suggestion de Dorgelo et Washington l'attribuant à la présence d'hydrogène (\*\*). La répartition d'intensité dans le spectre a été étudiée par la méthode habituelle de la photométrie photographique. Elle est illustrée par la courbe I de la figure dans le cas de l'argon pur sous une pression de  $10^{\text{mm}}$  de mercure. La courbe II a été

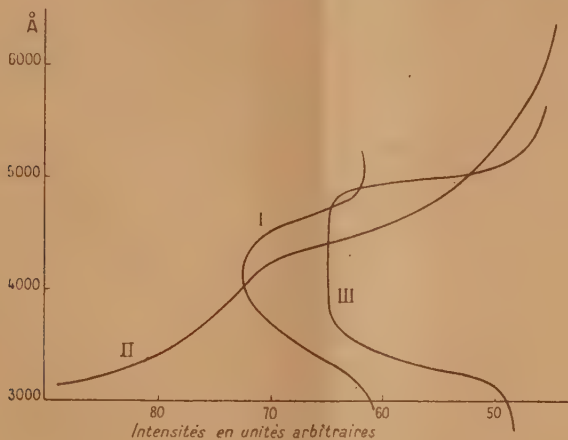
(\*) Séance du-7 juin 1948.

(\*) H. MURAOUR, J. ROMAND et B. VODAR, *Comptes rendus*, 223, 1946, p. 620.

(\*\*) H. B. DORGEIS et T. P. K. WASHINGTON. *Kon. Akademie van wetenschafterte Amsterdam*, 30, 1927, p. 33.



obtenue en présence de traces d'hydrogène. Le tube à décharge utilisé était alors d'un modèle différent : les deux électrodes placées aux deux extrémités d'un tube en U étaient isolées par deux capillaires où passait la décharge avant de se répandre dans le tube horizontal. Ce dispositif conduit à une forte excitation du spectre d'arc dans les capillaires; par contre, dans le tube



horizontal on observe un spectre continu très intense. Nos résultats obtenus pour l'argon pur se différencient nettement de ceux obtenus par Vogel <sup>(3)</sup>. En particulier, nous ne retrouvons pas les fluctuations observées par lui et les maxima à 4513 et 5504 Å. Le seul maximum certain est situé vers 4150 Å : il est peu marqué comme on peut le constater sur la courbe I.

II. L'intensité du spectre continu croît avec la pression par rapport à celle du spectre d'arc. L'un de nous avait montré précédemment qu'il est essentiellement lié à la présence d'électrons rapides <sup>(4)</sup>. Après l'arrêt de la décharge son intensité diminue très vite en même temps que les électrons perdent leur vitesse. Les seuls mécanismes à envisager semblent donc être l'excitation par choc électronique d'une molécule diatomique ou l'émission par freinage des électrons. Mais ces deux hypothèses se heurtent à des difficultés. Si la molécule  $A^2$  est suffisamment stable au niveau supérieur, de nombreux ions  $A^{2+}$  présents dans le gaz permettraient l'observation d'une phosphorescence intense d'un spectre de bandes résultant de la recombinaison avec les électrons lents. C'est bien ce que l'on observe pour l'hélium <sup>(5)</sup>. Il en serait de même dans le cas d'un freinage des électrons rapides dans le champ de l'ion complexe  $AA^+$ . Or, l'expérience montre que dans l'argon le spectre d'arc est seul présent en

<sup>(3)</sup> *Annalen der Physik*, 41, 1942, p. 196.

<sup>(4)</sup> *Comptes rendus*, 226, 1948, p. 654.

<sup>(5)</sup> R. HERMAN, *Comptes rendus*, 226, 1948, p. 1712.

phosphorescence. Si l'on admet que les niveaux moléculaires ci-dessus sont instables, les bandes continues devraient présenter des fluctuations d'intensité et être accompagnées des raies correspondantes.

On est conduit ainsi à envisager l'existence d'un ion complexe formé d'un ion  $A^+$  entouré complètement de plusieurs atomes normaux  $A$  (IS). Dans ce cas, le spectre de freinage ne sera pas suivi de recombinaison car l'ion,  $A^+$  se trouve protégé par les atomes normaux qui empêchent la fixation de l'électron. On pourrait chercher une confirmation de cette hypothèse dans la forme de la courbe I. Cohn a indiqué une courbe analogue pour l'émission du thorium bombardé par des électrons de 10 à 40 kV <sup>(6)</sup> (courbe III de la figure). Les deux courbes sont caractérisées par une variation assez brusque du côté des grandes longueurs d'onde et par une descente plus lente du côté violet. Dans le cas de l'argon le rendement lumineux serait alors remarquablement élevé.

RAYONS X. — *Sensibilité de détection du rhénium par diffraction de poudre cristalline.* Note (\*) de M<sup>me</sup> ANNETTE PRÉVOT, présentée par M. Jean Cabannes.

Au laboratoire de Chimie physique de la Faculté des Sciences de Paris, j'avais effectué des recherches sur la sensibilité de détection du rhénium à l'aide de son spectre d'émission X <sup>(1)</sup>. Je me suis occupée du même problème en y appliquant une autre technique : celle de la diffraction des rayons X par des sels de rhénium cristallisés. J'ai pu utiliser un équipement de la North America Philips Cy <sup>(2)</sup>, au laboratoire de Physique de la Johns Hopkins University à Baltimore. Le tube à rayons X, scellé, possède une anticathode de cuivre. La tension, autoredressée et le débit sont maintenus par construction aux valeurs fixes de 35 kV et 6 mA. Un filtre de nickel laisse passer un rayonnement pratiquement monochromatique de longueur d'onde  $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ . Un compteur Geiger-Müller enregistre le faisceau diffracté et le bras du goniomètre qui le supporte est muni d'un moteur d'entraînement qui communique au compteur une vitesse angulaire double de celle de l'échantillon. Un enregistreur automatique, dont la tension d'alimentation est proportionnelle au nombre de chocs reçus par le compteur, fournit en définitive une courbe qui relie l'intensité du faisceau X diffracté au double de l'angle de Bragg, soit  $2\theta$ .

J'ai étudié la sensibilité de détection du rhénium d'abord pur, à l'état de perrhénate de potassium ; puis présent à côté de quantités notables de molybdène, sous forme de molybdate de sodium. La raie la plus intense diffractée par le perrhénate se situe à  $2\theta = 26^\circ, 25 \pm 0,05$ , alors que les raies les plus

(<sup>6</sup>) W. M. COHN, *Zeitschrift für Physik*, 70, 1931, p. 662, 667, 679.

(\*) Séance du 21 juin 1948.

(<sup>1</sup>) *Journal de Chimie physique* (sous presse).

(<sup>2</sup>) *Electronics*, avril 1945.

voisines du molybdate se placent à  $2\theta = 25^{\circ},8$  ( $d = 6,9$  en 2<sup>e</sup> ordre) et  $27^{\circ}$  ( $d = 3,3$ ). Les vitesses d'entraînement du compteur et de l'enregistreur ont été choisies de telle sorte qu'une longueur de un inch sur le papier millimétré de l'enregistreur correspond à une variation de  $2^{\circ}$  pour l'angle  $2\theta$ . La résolution obtenue permet de distinguer sans ambiguïté la raie  $26^{\circ},25$  du rhénium.

Pour préparer l'échantillon, la technique classique consiste à disposer le produit à l'étude, sous forme pulvérulente, dans une cavité ménagée dans un support en verre ou en métal; on l'y maintient en général à l'aide d'une substance qui joue le rôle d'un ciment.

Cette méthode est peu adaptée à l'étude des sensibilités de détection. En effet : 1<sup>o</sup> elle est pratiquement inapplicable dans le cas d'une substance pure étant donnée la quantité notable de matière qu'elle requiert; 2<sup>o</sup> l'utilisation d'un ciment fait décroître la quantité efficace du produit intéressant, donc, dans des conditions déterminées, l'intensité diffractée; 3<sup>o</sup> l'intensité diffusée par le support se superpose, pour un angle  $2\theta$  donné, à celle diffusée par le spécimen; si le rayonnement diffusé par le support sous un certain angle donne lieu à un nombre de chocs  $n$ , il correspond à  $n$  des fluctuations statistiques  $\sqrt{n}$ . Il s'ensuit que plus le rayonnement diffusé par le support est intense, plus une raie faible risque de se confondre avec les fluctuations statistiques du fond.

Relativement à ces trois inconvénients, j'ai trouvé la technique suivante avantageuse :

*Le support* est constitué par un film de collodion supporté par un bâtis métallique <sup>(\*)</sup> et ne donne naissance à aucun rayonnement diffusé appréciable. *Quant à l'échantillon* : le perrhénate, soit pur, soit mélangé au molybdate, est mis en solution dans l'eau et l'on dépose une goutte de solution sur le film de collodion. L'évaporation de l'eau fait réapparaître le perrhénate sous forme de cristaux qui se fixent sur le film. Aucun ciment n'est ainsi nécessaire, et il devient possible de travailler sur des quantités de produit aussi faibles que l'on veut. Voici les résultats obtenus :

Dans le cas du produit pur, la raie  $26^{\circ},25$  est encore visible pour une quantité de perrhénate de  $10^{-6}$  g, soit environ  $5 \cdot 10^{-7}$  g si l'on s'intéresse au rhénium métal. Dans le cas des mélanges perrhénate-molybdate, je me suis intéressée à la concentration relative limite du rhénium dans le molybdène sans essayer de faire décroître la quantité absolue de substance utilisée. Diverses solutions ont été préparées qui contenaient respectivement, pour  $10^{-5}$  g de molybdate,  $10^{-5}$ ,  $0,5 \cdot 10^{-5}$ ,  $0,2 \cdot 10^{-5}$ ,  $0,1 \cdot 10^{-5}$  g de perrhénate. La raie  $26^{\circ},25$  apparaît encore sur le diagramme correspondant à  $0,2 \cdot 10^{-5}$  g de perrhénate, mais n'est plus visible pour  $0,1 \cdot 10^{-5}$  g. La limite de sensibilité relative est donc d'environ 2 %.

(\*) V. K. ZWORYKIN, G. A. MORTON, E. G. RAMBERG, J. HILLIER, et A. W. VANCE, *Electron optics and the Electron microscope*, N. Y., 1945, p. 242-244.



En utilisant le spectre d'émission X du rhénium, j'avais été conduite aux limites de sensibilité suivantes : 1°  $5 \cdot 10^{-8}$  g de rhénium pour le perrhénate pur; 2° 1/20000 dans le cas d'un mélange rhénium-molybdène.

La méthode spectroscopique se révèle donc 10 fois plus sensible dans le cas du rhénium pur, 100 fois plus sensible dans le cas, plus important en pratique, d'un mélange. Cependant, s'ils conduisent à des résultats moins poussés, les diagrammes de diffraction ont, en principe, une portée plus vaste, car ils devraient permettre de connaître l'état de combinaison de l'élément étudié. Ils peuvent d'ailleurs être obtenus à partir de composés organiques d'éléments de faible numéro atomique, sans nécessiter aucune modification de l'appareil.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur les chaleurs d'adsorption des gaz sulfureux et carbonique par le charbon actif.* Note (\*) de M. JEAN PERREU, présentée par M. Paul Pascal.

Les chaleurs d'adsorption, par le charbon actif de noix de coco, de deux gaz faciles à liquéfier, l'anhydride sulfureux et l'anhydride carbonique, ont été mesurées, à 0° C., suivant la technique précédemment décrite (1).

1. *Calcul de la masse gazeuse adsorbée.* — Au cours des expériences calorimétriques, on note la pression, le volume et la température du gaz initial et du gaz résiduel non adsorbé. Les masses gazeuses initiales et finales sont calculées à partir de l'équation d'état de Van der Waals

$$(1) \quad \left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = rT.$$

On prend  $r = R/M$  (constante des gaz parfaits relative à 1<sup>g</sup> de fluide) et l'on détermine les termes  $a$  et  $b$ , de sorte que l'équation (1) représente correctement les états du fluide, non plus au voisinage du point critique, mais dans la région du diagramme  $f(p, v, t) = 0$ , utilisée dans nos expériences, où les pressions sont comprises entre 0 et 1 atmosphère, et la température entre 10° et 25° C.

Résultats obtenus. — Voir les Tableaux ci-contre :

La formule empirique

$$(2) \quad Q_c = 2460 c^{0,8}$$

représente la chaleur intégrale  $Q_c$  pour des concentrations comprises entre  $c = 2 \times 10^{-4}$  et  $c = 6 \times 10^{-4}$ . On a, dans ces conditions

$$(3) \quad Q'_c = \frac{1}{c} Q_c = 2460 c^{-0,2}, \quad q_c = \frac{dQ_c}{dc} = 1968 c^{-0,2}.$$

(\*) Séance du 21 juin 1948.

(1) *Comptes rendus*, 224, 1947, p. 1157; 226, 1948, p. 492; 226, 1948, p. 907 (voir méthode expérimentale, définitions, notations et résultats).

A. Anhydride sulfureux <sup>(2)</sup>.

<i>m</i> (°C).	<i>c.10<sup>4</sup></i> (°C).	<i>Q<sub>c</sub></i> mesuré (calc.).	<i>Q'<sub>c</sub></i> mesuré (calc.).	<i>q<sub>c</sub></i>
3,97.....	0,620	0,88	14 500	14 500 <sup>calc</sup> mes
6,20.....	0,968	1,34	13 840	—
10,78.....	1,684	2,36	14 010	11 360 <sup>mes</sup> - 11 210 <sup>calc</sup>
13,09.....	2,045	2,77	13 550	— 10 840
15,81.....	2,470	3,21	13 000	— 10 400
20,45.....	3,200	4,10	12 810	— 10 240
24,41.....	3,810	4,48	11 740	— 9 390
30,59.....	4,780	5,60	11 710	— 9 370
37,16.....	5,81	6,53	11 240	— —
39,19.....	6,12	6,60	10 790	— —
48,26.....	7,54	7,65	10 170	7 420 —
52,22.....	8,16	8,11	9 940	— —
61,12.....	9,55	9,28	9 720	— —
66,94.....	10,46	9,51	9 090	— —

## B. Anhydride carbonique.

<i>m</i> (°C).	<i>c.10<sup>4</sup></i> (°C).	<i>Q<sub>c</sub></i> mesuré (calc.).	<i>Q'<sub>c</sub></i> mesuré (calc.).	<i>q<sub>c</sub></i> (calc.).
0.....	—	—	—	8830 (mes)
3,39.....	0,77	0,68	8830	8730 ( » )
6,63.....	1,51	1,31	8670	—
9,06.....	2,06	1,63	7910	8460 ( » )
11,56.....	2,97	2,40	8080	7960 ( » )
13,64.....	3,10	2,50	8060	—
15,14.....	3,59	2,70	7530	—
16,22.....	3,69	2,87	7760	6670 (calc)
16,93.....	3,99	3,07	7690	—
18,72.....	4,25	3,26	7670	—
20,28.....	4,61	3,43	7440	6400 ( » )
22,32.....	5,07	3,60	7090	6500 (mes)
24,03.....	5,46	4,00	7320	6230 ( » )
26,09.....	5,93	4,15	7000	—
28,81.....	6,54	4,70	7180	—
36,39.....	8,27	5,82	7040	—
40,17.....	9,13	6,15	6730	—
45,72.....	10,39	7,10	6850	—
49,28.....	11,20	7,40	6570	—

Les valeurs calculées de  $q_c$  dans le tableau précédent, sont obtenues à l'aide de la relation (3).

Pour des concentrations supérieures à  $c = 2 \cdot 10^{-4}$ , les valeurs de  $Q_c$  peuvent

(<sup>2</sup>) *Ibid.*

être exprimées par la formulé empirique

$$(4) \quad Q_c = 2560 c^{0,86},$$

on en déduit

$$(5) \quad Q'_c = 2560 c^{-0,14}, \quad q_c = 2202 c^{-0,14}.$$

*Conclusions.* — *a.* Les graphiques  $Q_c = f(c)$ , des deux gaz ci-dessus, présentent la même allure que ceux de l'azote et de l'hydrogène<sup>(3)</sup>, déjà étudiés.

*b.* On remarquera que la chaleur d'adsorption de  $\text{SO}_2$ , fluide qui bout à  $262^\circ,9 \text{ K.}$ , sous la pression normale, est supérieure à celle du  $\text{CO}_2$ , dont le point d'ébullition, sous la même pression est  $194^\circ \text{ K.}$  Le plus souvent, la chaleur d'adsorption d'un gaz croît avec sa température d'ébullition.

*c.* La chaleur propre d'adsorption,  $\lambda$ , de ces deux gaz, c'est-à-dire la différence entre la chaleur différentielle d'adsorption,  $q_c$ , et la chaleur moléculaire de condensation  $L$ , à la même température, est positive, on a :

$$(6) \quad \lambda = q_c - L > 0.$$

C'est ainsi que l'on a, aux faibles concentrations :

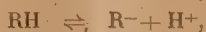
$$\begin{array}{lll} \text{Pour } \text{SO}_2, & q_c \neq (4) & 11000^{\text{cal}}, \quad L = 5837^{\text{cal}} (\text{à } 0^\circ) \\ \text{Pour } \text{CO}_2, & q_c \neq & 7000^{\text{cal}}, \quad L = 2500^{\text{cal}} (\text{à } 0^\circ). \end{array}$$

Conformément à la règle générale, le rapport  $q_c/L$  diminue quand le point d'ébullition s'élève.

Le signe positif de  $\lambda$  permet de prévoir que l'isotherme d'adsorption de  $0^\circ \text{ C.}$ , présente, pour les deux gaz, aux basses pressions, une concavité tournée vers l'axe des pressions.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Constantes de dissociation de certains homologues de la pyridine et charge de l'atome d'azote hétérocyclique.* Note (\*) de M. JEAN PLOQUIN, présentée par M. Paul Pascal.

Comme application d'une méthode générale que j'ai développée ailleurs<sup>(1)</sup>, on peut calculer les charges électroniques au voisinage de l'atome d'azote hétérocyclique des divers homologues de la pyridine. On peut admettre qu'en solution les ions pyridinium correspondant se forment par attraction sur l'atome d'azote hétérocyclique des protons  $\text{H}^+$  présents dans le solvant. Désignons par  $\text{RH}$  ce solvant; il est dissocié suivant l'équilibre



(3) *Ibid.*

(4)  $\neq$ , lire : environ.

(\*) Séance du 21 juin 1948.

(1) *Comptes rendus*, 226, 1948, p. 339-349.



ce qui permet de définir une constante de dissociation de référence

$$K_s = \frac{[R^-][H^+]}{[RH]},$$

d'où

$$pK_s = 2pH_s.$$

D'autre part la dissolution du corps B entraînera la formation de l'équilibre



avec

$$K_B = \frac{[BH^+][R^-]}{[B][RH]} = \frac{K_s^2 [RH]}{[B][H^+]^2}.$$

Soit  $pH$  l'exposant hydrogène mesuré pour la solution de concentration  $C$  du corps B, on aura donc très approximativement

$$(1) \quad pK_B = 2(pK_s - pH) - \log C.$$

D'autre part on peut admettre que, toutes choses égales, la force des bases B est proportionnelle à la charge  $q_N$  autour de N, de telle sorte que l'on aura une relation de la forme

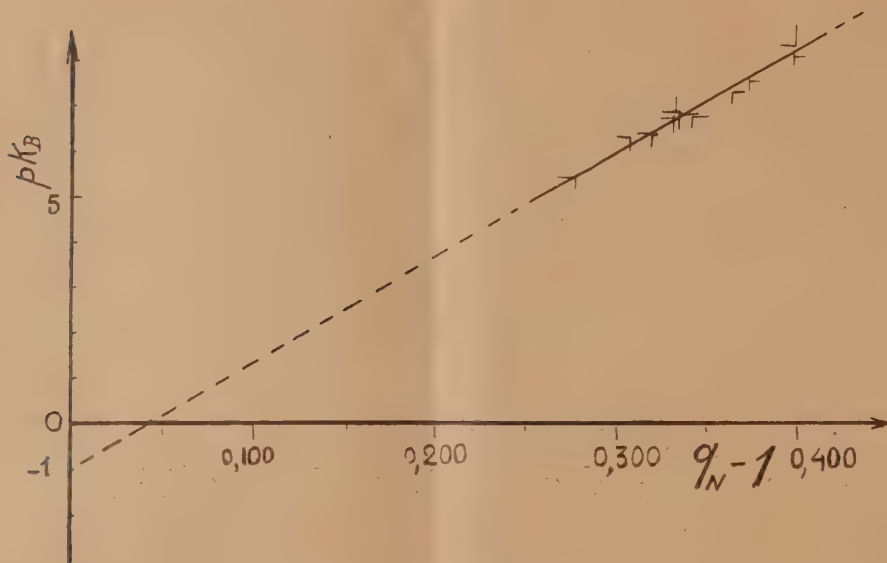
$$(2) \quad pK_B = A + Bq_N.$$

J'ai mesuré le  $pK_B$  défini par la relation (1) en dissolvant certains homologues de la pyridine dans un mélange hydroalcoolique à 22° Gay-Lussac environ et en déterminant le pH du solvant et des solutions décimolaires à 25° C. (ionomètre différentiel à électrodes d'antimoine, fidèle à mieux que 0,02 unité pH). Les résultats sont consignés dans le tableau ci-dessous simultanément avec les charges  $q_N$ .

Corps dissous à $\frac{N}{10}$	pH.	$pK_B$ .	$q_N$ (unité e).
Pyridine.....	7,54	8,16	1,398
2-Picoline.....	8,52	6,20	1,321
3- ".....	7,62	8,00	1,397
4- ".....	8,28	6,68	1,337
2.6-Lutidine.....	8,24	6,76	1,335
2.5- ".....	8,00	7,24	1,368
2.4- ".....	8,94	5,36	1,280
2.3- ".....	8,36	6,52	1,334
2.4.5-Collidine.....	8,58	6,12	1,317
2.4.6- ".....	7,88	7,48	1,375
2.3.6- ".....	8,30	6,64	1,342

Pour le solvant à la même température (25°), on avait  $pK_s = 12,12$ .

En reportant ces nombres sur le graphique, on voit que, à la précision des calculs près, une relation telle que (2) est assez bien vérifiée.



On constate d'ailleurs que la droite (2) passe à peu près par

$$pK_B = -1 \quad \text{pour } q_N = 1 \quad (\text{benzène}),$$

ce qui correspond bien au fait que, dans cette hypothèse,  $pH = pK_s$ , d'où d'après (1)

$$pK_B = -\text{colog } C = -1.$$

CHIMIE PHYSIQUE. — *Dichroïsme magnétique des solutions colloïdales d'hydrate ferrique*. Note (\*) de MM. **AUGUSTIN BOUTARIC** et **ROBERT BOURGIN**, présentée par M. Charles Dufraisse.

Par chauffage à l'étuve à 70°, un sol d'hydrate ferrique, préparé selon la méthode de Graham, donne un produit de teinte vermillon, analogue à celui obtenu autrefois par Cotton et Mouton d'une manière un peu différente (1) et qui devient dichroïque dans un champ magnétique. Un faisceau de lumière naturelle traversant sous une épaisseur de 33<sup>mm</sup> le sol soumis à l'action d'un champ magnétique, fournit un faisceau émergent dont on mesure la proportion  $p$  de lumière polarisée, à l'aide du photopolarimètre de Cornu.

(\*) Séance du 21 juin 1948.

(1) COTTON et MOUTON. *Annales de chimie et de physique*, 8<sup>e</sup> série, 11, 1907, p. 188.

1° Pour une solution déterminée [ $c = 0^{\circ},62$  de  $(\text{OH})_3\text{Fe}$  par litre],  $p$  augmente d'abord en fonction du champ et atteint une limite lorsque le champ est de l'ordre de 3 000 œersteds.

2° Dans un champ magnétique d'intensité suffisante pour fournir la valeur limite du dichroïsme,  $p$  augmente d'abord avec la concentration, passe par un maximum et décroît ensuite.

$c$ (eng/l.)....	0,10	0,15	0,25	0,31	0,42	0,62	0,83	1,25	2,5
$p$ .....	17,4	24,2	35,8	45,4	53,0	58,8	48,5	20,8	13,9

3° La solution d'hydrate ferrique ( $c = 1^{\circ},25$  d'hydrate par litre) étant mélangée avec un égal volume d'une solution de ClK, lorsque la concentration  $s$  de ClK dans le mélange est insuffisante pour provoquer la floculation, le dichroïsme n'est pas modifié par la présence du sel et conserve une valeur invariable pendant un temps pratiquement illimité; lorsque la concentration  $s$  du sel devient suffisante pour provoquer la floculation de l'hydrate ferrique, d'une part la valeur initiale du dichroïsme est diminuée par la présence du sel, d'autre part le dichroïsme décroît en fonction du temps. C'est ce que montrent les valeurs suivantes de  $p$  relatives à diverses concentrations  $s$  pour des temps différents  $t$  comptés à partir de l'introduction de l'électrolyte.

$s$ .	Temps en minutes.				
	0.	4.	10.	20.	60.
0,077 N.....	60,2	60,2	60,2	60,2	60,2
0,100.....	57,35	50	42,3	40,7	35,8
0,125.....	53,35	27,2	19,1	15,6	15,6

4° Le floculat ainsi obtenu peut être remis en suspension par agitation. Il présente un dichroïsme généralement très inférieur à celui de l'hydrate ferrique qui lui a donné naissance. Mais en le diluant avec de l'eau distillée, on obtient des suspensions dont le dichroïsme va en croissant avec la dilution et tend vers une valeur limite voisine de celle de l'hydrate initial. Les nombres suivants sont relatifs au floculat obtenu en mélangeant à volumes égaux l'hydrate ferrique primitif avec une solution normale de ClK et en diluant avec de l'eau distillée le volume  $v$  du mélange ainsi réalisé jusqu'à obtenir un volume  $n$  de suspension.

$n$ .....	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
$p$ .....	7,0	13,9	24,2	48,5	53,0	54,5	54,5	54,5

Avant floculation la solution d'hydrate ferrique diluée dans un égal volume d'eau fournissait un dichroïsme  $p = 58,8$ . On retrouve un dichroïsme très peu inférieur après floculation pour une dilution convenable ( $n = 7$ ) de la suspension floculée. On peut penser que dans le floculat les granules conservent d'abord leur individualité mais que, le groupement de ces granules augmen-



tant la proportion de lumière diffusée (non polarisée), il est nécessaire d'accroître la dilution pour réduire l'importance de cette lumière diffusée.

5° Le dichroïsme de la suspension obtenue à partir du floculat diminue rapidement en fonction du temps.

t.....	0.	15.	30.	45.	60.	75.	90 min.	24 heures.
p.....	34,2	24,2	17,4	13,9	12,2	10,45	8,7	0

On peut en déduire que les micelles groupées dans un floculat perdent rapidement la possibilité de s'orienter individuellement sous l'influence du champ magnétique; elles forment une particule rigide dans laquelle les micelles primitives ont des orientations quelconques, en sorte que la particule ne peut plus s'orienter sous l'influence du champ. Ainsi les mesures de dichroïsme magnétique fournissent-elles des indications intéressantes sur l'évolution des floculats colloïdaux. Cette évolution est très ralentie lorsqu'on maintient le floculat à basse température (au voisinage de 0°).

**ÉLECTROCHIMIE.** — *Échanges isotopiques entre un amalgame monophasique de cuivre et les ions  $\text{Cu}^{++}$ .* Note (\*) de M. **GEORGES KAYAS**, transmise par M. Frédéric Joliot-Curie.

Le mécanisme des échanges isotopiques dans les systèmes électrochimiques a déjà fait l'objet de quelques recherches qui montrent l'intérêt que présente ce phénomène au point de vue de la connaissance du mécanisme des équilibres électrode-solution.

Un travail récent (1) sur les échanges entre une électrode métallique et des solutions de sels de ce métal montre l'importance de l'état de la surface sur la marche du phénomène.

Afin d'éliminer ce facteur, très difficile à préciser et à reproduire, nous avons étudié l'échange entre une électrode d'amalgame de cuivre monophasique et des solutions de sulfate cuivrique. De cette manière l'état de surface électrode-solution est toujours reproductible.

L'isotope radioactif utilisé est le  $^{64}_{29}\text{Cu}$  (période  $12^{\text{h}},8$ ) préparé par irradiation d'une cible de cuivre électrolytique au faisceau de deutons produit par le cyclotron du Collège de France.

L'amalgame, soigneusement lavé à l'abri de l'air, et la solution cuivrique sont transportés dans un thermostat réglé au 0°,01 C.; une fois l'équilibre thermique atteint, on effectue l'échange dans un vase plongé dans le même thermostat, en recouvrant un volume déterminé de l'amalgame par un volume également déterminé de solution de sulfate de cuivre ( $\text{pH} \simeq 4$ ). La solution

(\*) Séance du 21 juin 1948.

(1) M<sup>lle</sup> QUINTIN, M. SUE et M<sup>lle</sup> BIZOUARD, *Comptes rendus*, 226, 1948, p. 1273.

est agitée afin de rendre instantané le phénomène de diffusion au sein du liquide.

Nous avons étudié le passage de l'isotope  $^{64}_{29}\text{Cu}$  de l'électrode vers la solution en fonction de la concentration de l'amalgame, de la concentration de la solution et de la température.

Ces trois variables furent suivies en fonction du temps, en faisant, à des intervalles réguliers des prélèvements de  $0,2\text{ cm}^3$ , dont on mesure l'activité au compteur Geiger-Müller. Toutes les activités sont ramenées à un temps origine.

L'ensemble des résultats obtenus conduit aux conclusions suivantes : dans tous les cas la loi cinétique de l'échange est identique à celle qui régit la plupart des phénomènes physicochimiques (dissolution, évaporation, sublimation, etc.). Si l'on désigne par  $x$  la concentration spécifique de la solution en ions marqués au temps  $t$  et par  $x_\infty$  sa valeur à l'équilibre, on a :  $dx/dt = k(x_\infty - x)$ , et en intégrant avec les conditions initiales  $x = 0$  pour  $t = 0$   $\log[(x_\infty - x)/x_\infty] = -kt$ .

On exprime ces relations en activités en remplaçant  $x$  et  $x_\infty$  par  $A$  et  $A_\infty$ . Donc en portant  $\log[(A_\infty - A)/A_\infty]$  en fonction du temps on doit obtenir des droites, si cette loi est vérifiée. C'est effectivement le cas comme on le voit sur les figures 1 et 2. On retrouve ainsi les résultats déjà signalés par M<sup>lle</sup> Quintin, P. Süe et M<sup>lle</sup> Bizouard.

Le fait essentiel qui se dégage de ces recherches est que l'emploi des amalgames monophasiques, c'est-à-dire des surfaces bien définies et reproductibles, conduit à des résultats qui sont eux-mêmes parfaitement identiques.

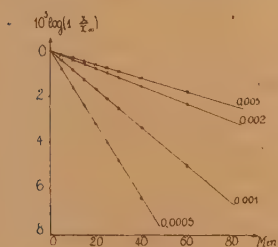


Fig. 1.

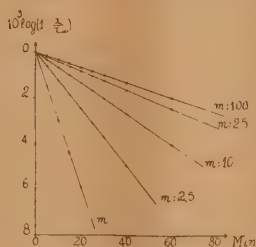


Fig. 2.

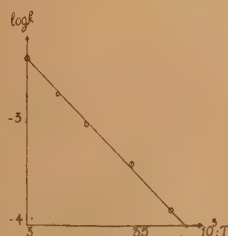


Fig. 3.

*Influence de la concentration de l'amalgame.* — Nous avons effectué les échanges avec la même concentration de la solution de sulfate de cuivre (molaire), en faisant varier la concentration de l'amalgame de  $0,0005$  à  $0,0050$  at/g de  $\text{Cu/cm}^3$  à la température de  $20^\circ \pm 0,01$  C. Les résultats obtenus sont rapportés sur la figure 1. On voit que la valeur de  $k$  passe de  $31,8 \cdot 10^{-6}$  à  $162,5 \cdot 10^{-6}$  quand la concentration varie de  $0,0050$  à  $0,0005$ .

*Influence de la concentration de la solution.* — Nous avons étudié l'influence de ce facteur, en maintenant constante la concentration de l'amalgame ( $0,002$  at/g  $\text{Cu/cm}^3$ ) et en faisant varier la concentration de la solution depuis la valeur 1 molaire à  $1/100$  molaire à la température de  $20^\circ \pm 0,01$  C.

Le faisceau des droites de la figure 3 montre que la pente varie dans le rapport 1 : 10 environ quand la concentration varie dans le rapport 100 : 1.

*Influence de la température.* — L'influence de ce facteur a été étudiée pour des températures croissantes de 10° en 10° C. entre 0° et 60° C.

L'effet de la température dans l'intervalle étudié est convenablement représenté par une fonction d'Arrhénius (*fig. 3*) dont la pente conduit pour l'énergie d'activation du processus envisagé à la valeur  $E = 9600$  calories.

Il y a tout lieu de penser que cette énergie doit correspondre au second terme de l'équation de la surtension d'Audubert (<sup>2</sup>).

CHIMIE THÉORIQUE. — *Sur la décomposition thermique des hydrocarbures.*

Note (\*) de MM. **GASTON BERTHIER** et **BERNARD PULLMAN**, présentée par M. Louis de Broglie.

La dissociation thermique des hydrocarbures non saturés et des radicaux libres aliphatiques s'effectue selon la *règle de décomposition* de Schmidt (<sup>1</sup>) : la rupture se produit sur la liaison simple qui se trouve séparée par une première liaison simple de la double liaison ou de l'électron célibataire. Schmidt essaya d'expliquer théoriquement cette règle par des considérations sur la possibilité d'établissement de doublets de spin, mais la justification semble peu satisfaisante. Hückel en a fourni une autre (<sup>2</sup>), plus conforme aux exigences de la théorie de la résonance : il considère que la nature des produits de dissociation est déterminée par la variation du contenu énergétique lié à la transformation de la molécule primitive en fragments de rupture. Ainsi, la décomposition du butène-1 fournit les radicaux allyle et méthyle, plutôt que les radicaux vinyle et éthyle, car les effets d'hyperconjugaison étant négligés, le contenu énergétique de l'ensemble varie dans le premier cas de  $2\beta$  (énergie du butène) à  $2,83\beta$  (énergie de l'allyle), alors que dans le second cas le bilan est nul (énergie du vinyle :  $2\beta$ ).

Il nous a paru nécessaire d'ajouter à ce facteur énergétique, à caractère finaliste, un facteur électronique et de lier la dissociation aux éléments mêmes de structure de la molécule primitive. L'existence de l'hyperconjugaison, négligée par Hückel, conduit en effet à admettre que, par suite de la participation à la résonance de l'ensemble des électrons des liaisons  $C=H_2$  et  $C\equiv H_3$ , toutes les liaisons simples  $C-C$  ne sont pas équivalentes. La méthode des orbitales

---

(<sup>2</sup>) *Journ. Phys. et Rad.*, série VIII, 3, 1942, p. 81.

(\*) Séance du 21 juin 1948.

(<sup>1</sup>) *Zeits. f. Electrochemie*, 42, 1936, p. 175; 43, 1937, p. 238 et 853; *Ber.*, 69, 1936, p. 1855; *Chem. Rev.*, 17, 1935, p. 137.

(<sup>2</sup>) *Zeits. f. Electrochemie*, 43, 1937, p. 752.





évalué aussi les indices d'insaturation des sommets carbonés : les indices de valence libre de la systématique de Coulson (\*).

L'examen des exemples précédents indique que *la dissociation thermique se produit toujours sur la liaison qui possède le plus faible indice, donc le plus faible taux de couplage*. Ce résultat doit certainement être général : la liaison simple située en  $\beta$  par rapport à une double liaison ou à un électron célibataire doit avoir dans tous les cas analogues le plus faible indice. Un exemple particulièrement important de cette observation concerne la scission pyrolytique du caoutchouc en isoprène : la chaîne polyprénique du caoutchouc se rompt, en effet, sur une liaison qui selon nos résultats doit être caractérisée par la plus faible énergie. *La règle de décomposition s'explique donc par la structure statique des molécules*. De plus, le fait que la dissociation thermique des radicaux libres est plus facile que celle des hydrocarbures correspondants, contenant une double liaison à la place de l'électron célibataire s'interprète également par un léger affaiblissement de la liaison subissant la cassure et par un renforcement notable de la liaison adjacente.

Il pourrait être objecté que nos résultats sont dus au fait que toutes les liaisons simples C—C ont été caractérisées par la même valeur de l'intégrale d'échange  $\beta$ . Nous avons vérifié sur l'exemple du divinyléthane que l'aspect général du diagramme n'est pas modifié si l'on admet pour la liaison simple subissant la rupture un  $\beta$  légèrement *plus grand* ( $= 0,7 \beta_{C=C}$ ) que pour la liaison simple adjacente à la double liaison : les indices correspondants sont alors 0,193 pour la première liaison simple et 0,167 pour la suivante.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la nature et la stabilité des anions complexes existant dans les solutions aqueuses de bismuth-thiosulfates*. Note de MM. **FERNAND GALLAIS** et **MAXIME BRANDELA**, présentée par M. Paul Lebeau.

Après Carnot (1), qui isola en 1876 le bismuth-III- thiosulfate de potassium, sel de potassium peu soluble, divers auteurs (2) ont préparé à l'état cristallisé plusieurs autres bismuth-thiosulfates qui tous ont la formule de sels de l'acide hypothétique  $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]\text{H}_3$ .

Il nous a paru intéressant d'étudier les solutions dans lesquelles ces complexes prennent naissance et de rechercher si elles renferment le même anion que les cristaux.

(\*) *Trans. Far. Soc.*, 42, 1946, p. 106 et 265.

(1) *Comptes rendus*, 83, 1876, p. 338.

(2) J. A. SANCHEZ, *Bull. Soc. Chim.*, [4], 11, 1912, p. 440; V. CUISINIER, *Bull. Soc. Chim.*, [4], 31, 1922, p. 1064; L. VANINO et F. MUSSGUNG, *Arch. Pharm.*, 237, 1919, p. 264; O. HAUSER, *Z. Anorg. Chem.*, 33, 1903, p. 1; G. CANNERI, *Gazz. Chim. Ital.*, 52, 1922, p. 37.

La méthode des variations continues <sup>(3)</sup> nous a permis de suivre la réaction de solutions de thiosulfate de sodium et de solutions acétiques (2,7 N en  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ ) de nitrate de bismuth. Nous avons mesuré, par voie photoélectrique, la densité optique des mélanges autour de  $4400 \text{ \AA}$ , domaine spectral dans lequel les réactifs sont transparents tandis que les complexes, qui sont colorés en jaune, sont assez absorbants ( $\log \epsilon$  de l'ordre de 1,00). Cette étude est rendue délicate par l'instabilité des bismuth-thiosulfates qui évoluent rapidement vers le sulfure de bismuth. D'une manière générale les valeurs de densité optique qui se sont montrées constantes pendant cinq minutes au minimum ont seules été conservées.

Nous avons d'abord examiné une série de couples de solutions équimoléculaires; les courbes d'écart obtenues ont l'aspect de celles qui sont groupées dans la figure 1. La concentration commune des réactifs variant de 0,1 à 1,0 M, l'abscisse  $x$  du maximum des courbes indique une composition qui n'est pas

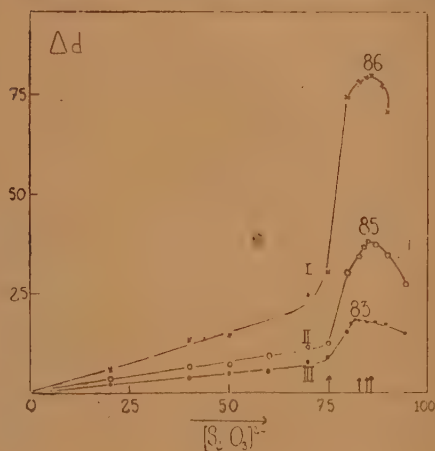


Fig. 1.

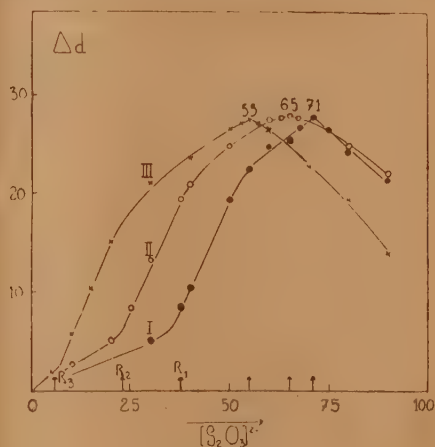


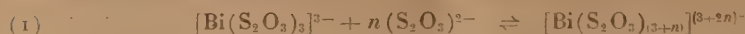
Fig. 2.

constante et qui, toujours supérieure à la teneur en thiosulfate qui caractériserait l'anion  $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{3-}$  varie de 82 % à 86 % [ce qui correspondrait à un rapport  $(\text{S}_2\text{O}_3)/\text{Bi}$  de l'ordre de 5 à 6]. On ne peut tirer de conclusions définitives de ce résultat; il paraît seulement prouver que l'absorption des solutions n'est pas due uniformément à un seul édifice coloré. Les courbes présentent d'ailleurs dans leur région ascendante un changement de pente brusque qui doit traduire un changement de réaction; cette modification intervient pour une abscisse  $x$  égale ou très peu inférieure à 75 %. Il semble qu'on puisse admettre dans ces conditions que la première réaction correspond à la formation, sensiblement complète, de l'ion  $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{3-}$ ; la seconde porterait

(3) P. Job, *Ann. de Chim.*, [10], 9, 1928, p. 114.



alors sur la formation équilibrée d'un anion plus riche en  $(S_2O_3)^{2-}$  :



Pour vérifier cette hypothèse, nous avons examiné un certain nombre de mélanges non équimoléculaires [concentrations de la solution de  $Bi^{3+}$  :  $\Gamma$ ; de la solution de  $(S_2O_3)^{2-}$  :  $p\Gamma$ ]. La figure 2 rassemble 3 courbes d'écart obtenues dans ces conditions: chacune d'entre elles présente, comme les précédentes, un changement de pente au voisinage de la composition  $(R_1, R_2, R_3)$  pour laquelle  $(S_2O_3)/Bi = 3$ , et un maximum assez net pour une abscisse  $x$  plus élevée. Connaissant ces valeurs de  $x$ , il est possible de rechercher pour quelle valeur de  $n$ , l'expression

$$K = \frac{\Gamma^n (p - 3)^n [x(p - 3 - n) - (3 - n)]^{n-1}}{(p - 2)^n [n(p + 3) - 3 - x(p + 3)(n + 1)]}$$

qui caractérise l'équilibre I est constante. Les résultats sont les suivants :

	$\Gamma$ .	$p$ .	$x$ .	K.			
				$n=1$ .	$n=2$ .	$n=3$ .	$n=4$ .
I.....	0,080	5	0,71	$< 0$	$3,9 \cdot 10^{-2}$	$1,9 \cdot 10^{-2}$	$8,6 \cdot 10^{-3}$
II.....	0,050	10	0,65	$< 0$	$8,6 \cdot 10^{-2}$	$7,3 \cdot 10^{-2}$	$7,4 \cdot 10^{-4}$
	0,025	20	0,57	-	$5,6 \cdot 10^{-2}$	$5,5 \cdot 10^{-2}$	$6,6 \cdot 10^{-4}$
III.....	0,020	50	0,55	-	$31 \cdot 10^{-2}$	$71 \cdot 10^{-2}$	$2,1 \cdot 10^{-2}$

En prenant  $n = 2$  et, à un moindre degré,  $n = 3$  on est conduit à deux séries de valeurs de  $K$  (moyennes  $1,2 \cdot 10^{-1}$  et  $2,1 \cdot 10^{-2}$ ) acceptables (surtout si l'on tient compte du fait que la formation du premier anion n'est pas rigoureusement complète). Il semble donc bien que, lorsqu'on ajoute à une solution contenant l'ion  $Bi^{3+}$  un excès de thiosulfate alcalin, l'ion  $[Bi(S_2O_3)_3]^{3-}$  évolue vers les ions  $[Bi(S_2O_3)_5]^{7-}$  ou  $[Bi(S_2O_3)_6]^{9-}$ . Pour conserver au bismuth une coordinence inférieure ou égale à 6 il faut admettre que l'ion  $(S_2O_3)^{2-}$  devient alors monocoordinant. Les formules de divers complexes parfaits montrent d'ailleurs bien que la coordinence de cet ion peut être égale à l'unité.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur l'amélioration des valeurs de la résilience des alliages ferritiques à 25 % de chrome par la méthode de fusion sous vide*. Note (\*) de M. JOSEPH HOCHMANN, présentée par M. Albert Portevin.

Un des inconvénients dans l'utilisation des ferrites inoxydables à haute teneur en chrome consiste dans une certaine insuffisance de leurs caractéristiques de ductilité. Nous avons essayé l'influence d'une refusion sous vide sur les caractéristiques de résilience d'une ferrite à 25 % de chrome. L'alliage devant servir aux refusions fut élaboré au four à haute fréquence à partir de

(\*) Séance du 21 juin 1948.

fer de Suède et de ferrochrome suraffiné; cet alliage n'a reçu aucune addition de ferrosilicium ni de ferromanganèse et juste la très petite quantité d'aluminium nécessaire pour le calmer. Des morceaux de barres d'un diamètre de 25<sup>mm</sup> furent refondus sous un vide de l'ordre d'un millième de millimètre dans un four à résistance à graphite. Nous avons utilisé des creusets en oxyde de glucinium pur. La température de la fusion était de 1600° et la durée du maintien à cette température de 20 minutes. Après la fusion, le métal était refroidi sous vide: les lingotins, dont le poids était de 300<sup>g</sup> environ, ont subi un forgeage entre 600° et 800° avec une réduction de la section de 4 environ.

Nous indiquons ci-dessous les modifications de la composition du métal après la refusion sous vide :

*Avant la refusion sous vide (%) :*

C.	Si.	Mn.	Cr.	S.	P.	O <sup>2</sup> .	N <sup>2</sup> .
0,035	0,035	< 0,005	25,2	0,005	0,018	0,060	0,058

*Après la refusion sous vide (%) :*

0,005	0,017	< 0,005	21,9	0,005	0,016	0,002	0,002
-------	-------	---------	------	-------	-------	-------	-------

Les dosages de l'oxygène et d'azote ont été effectués par la méthode de fusion carburante sous vide.

Le dosage de l'hydrogène par cette méthode n'est pas suffisamment précis dans le cas d'un acier riche en oxygène et en azote. De toute façon, la fusion sous vide a laissé subsister une grande partie d'hydrogène (2<sup>cm<sup>3</sup></sup> pour 100<sup>g</sup> environ).

La refusion sous vide a donc produit une décarburation, une désoxydation et une dénitruration très poussées. L'action de la refusion sous vide sur les valeurs de la résilience fut très importante. On a ainsi obtenu les valeurs suivantes (résiliences du type UF) :

Traitement thermique de recuit après forgeage.	Avant la refusion sous vide : résilience (en kgm/cm <sup>2</sup> ).	Après la refusion sous vide : résilience (en kgm/cm <sup>2</sup> ).
800°, 30', eau.....	1,2	28,4-29,4
1200°, 30', eau.....	0,8	31,6-33,8

Pour mettre en évidence le rôle du carbone et de l'azote, nous avons carburé ou nitruré un lingotin fondu sous vide. Nous avons constaté que ces éléments font baisser rapidement la résilience des ferrites à 25 % de chrome. C'est ainsi que 0,035 % de C ajoutés à un alliage traité à 800° font baisser la résilience à 1,28 kgm/cm<sup>2</sup>, et une teneur de 0,21 % en azote fait tomber la résilience à 11,6 kgm/cm<sup>2</sup>.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Mise en évidence d'imperfections de structure de gros cristaux de solution solide Al-Zn au cours de leur durcissement structural.*

Note (\*) de MM. PAUL LACOMBE et AUREL BERGHEZAN, présentée par M. Albert Portevin.

Dans une étude antérieure, nous avons montré <sup>(1)</sup> que des monocristaux d'aluminium pur (99,99 %) obtenus par recristallisation après écrouissage critique de 1,6 % étaient en réalité constitués par un assemblage de petits blocs cristallins d'orientation très légèrement différente. Ce fait a été confirmé récemment par une nouvelle méthode d'examen aux rayons X <sup>(2)</sup>.

Au cours de l'étude du durcissement structural d'alliage Al-Zn à 8, 10 et 12 % de zinc, nous avons observé un phénomène semblable sur ces alliages recristallisés à gros grains par la même méthode d'écrouissage critique.

Les conditions de formation de ces gros grains étaient les suivantes. L'alliage, laminé à chaud (400°) jusqu'à 5<sup>mm</sup> d'épaisseur, est ensuite laminé de 5 à 1<sup>mm</sup> à froid. Les tôles sont recuites sous hydrogène 6 heures à 560° puis soumises à un écrouissage variant de 1,6 % à 10 %. Le recuit final de recristallisation, effectué à 570° pendant 72 heures, est suivi d'une trempe à l'air. Aussitôt après la trempe, le polissage électrolytique fait apparaître seulement les contours de grains de l'alliage. Après une certaine durée de vieillissement de l'alliage à la température ordinaire (une heure pour l'alliage à 12 % Zn), un nouveau polissage fait apparaître en creux à l'intérieur de certains cristaux un réseau de lignes très fines de forme analogue à celui observé sur l'aluminium pur (*fig. 1*). Il est possible d'observer ce même réseau intracristallin par attaque micrographique par une solution d'eau régale fluorée <sup>(1)</sup> à 3 % dans l'alcool. Ces contours intracristallins, comme dans le cas de l'aluminium pur, ne se prolongent qu'exceptionnellement d'un cristal à l'autre à travers les vrais contours de grains. Ils correspondent donc bien à une structure actuelle du métal.

De plus, il est important de remarquer que la répartition et la densité de ces contours intracristallins sont très différentes suivant la taille des cristaux. Ils sont d'autant plus serrés et nombreux que les cristaux sont plus petits, (quelques millimètres carrés) (*fig. 2*). Ils sont au contraire très espacés les uns des autres ou même inexistants dans le cas de gros cristaux (quelques centimètres carrés de surface). Comme pour l'aluminium pur, nous attribuons cet aspect micrographique à l'existence de discontinuités de structure séparant des blocs cristallins d'orientation légèrement différente (macromosaïque).

(\*) Séance du 21 juin 1948.

<sup>(1)</sup> P. LACOMBE et L. BEAUJARD, *Comptes rendus*, 221, 1945, p. 414; *J. Inst. of Metals*, 74, 1947, p. 1.

<sup>(2)</sup> A. GUINIER et J. TENNEVIN, *Comptes rendus*, 226, 1948, p. 1530.



Cette hypothèse est confirmée par l'examen des cristaux par la méthode de Laue en retour. Les petits cristaux donnent des taches très floues et imparfaites, cependant que les gros cristaux donnent des taches nettes de diamètre identique au faisceau incident.

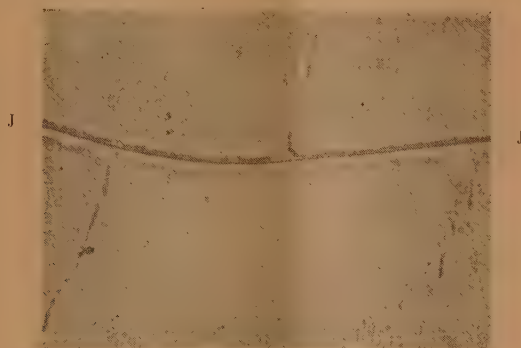


Fig. 1. — Mise en évidence de joints intracristallins par dissolution préférentielle par le polissage électrolytique. Comparaison avec un vrai joint de grain intercristallin J.  $G = 25\mu$ .

Enfin il est important de préciser que ces discontinuités de structure ne sont pas dues à la décomposition de la solution solide elle-même, mais qu'elles préexistent à ce vieillissement. Elles sont vraisemblablement dues aux condi-

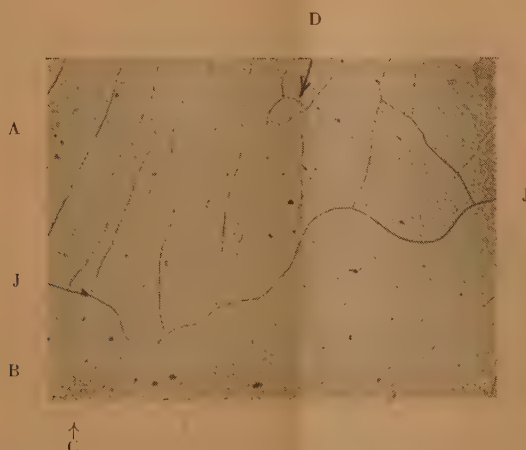


Fig. 2. — Différence de densité des joints intracristallins sur deux petits cristaux C et D noyés dans deux gros cristaux A et B.  $G = 5\mu$ .

tions mêmes de formation de ces cristaux par recristallisation après écrouissage. En effet, ces imperfections sont mises en évidence par les diagrammes de Laue en retour avant même que le polissage électrolytique ne puisse les déceler

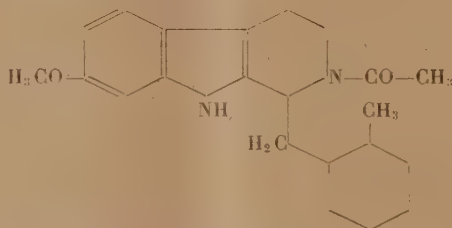
après un enrichissement en zinc des contours *intracristallins*, dû à la diffusion des atomes dissous au cours du vieillissement.

Nous avons observé des faits semblables pour la solution solide Al-Cu à 4 %. Nous nous réservons de préciser ultérieurement les conditions différentes de mise en évidence de ce phénomène pour cet alliage.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'Aspidospermine.*

Note (\*) de M. **RAYMOND-HAMET**, présentée par M. Gabriel Bertrand.

Fraude, Hesse et Ewins à qui la chimie de l'aspidospermine doit la totalité des faits expérimentaux dont elle dispose n'avaient pas proposé de formule de constitution de cette base et n'avaient même pas fait connaître le groupe d'alcaloïdes dans lequel il convient de la ranger. Mais, s'appuyant sur ces résultats expérimentaux et sur ceux-là seulement, Scholz <sup>(1)</sup> a admis que l'aspidospermine devait être chimiquement voisine d'un autre alcaloïde de l'*Aspidosperma Quebracho-blanco* Schlechtendal, la québrachine, dont on connaît la constitution moléculaire, et il a proposé pour elle la formule hypothétique que voici :



La spectrographie dans l'ultraviolet nous permet d'affirmer l'inexactitude de cette formule. En effet, si l'aspidospermine avait la constitution moléculaire qu'elle exprime, il faudrait, d'après ce que nous savons des dérivés indoliques et carbazoliques, que son spectre d'absorption dans l'ultraviolet soit semblable, d'une part à celui de son dérivé désacétylé, d'autre part à celui du 6-méthoxy-indol. Or, il diffère très nettement de l'un comme de l'autre (*fig. 1 et 3*).

Au contraire, si l'on compare au spectre d'absorption dans l'ultraviolet de l'aspidospermine, ceux de la strychnine <sup>(2)</sup> et de la 9-acétyl-carbazoline qui

(\*) Séance du 21 juin 1948.

<sup>(1)</sup> *Zur Konstitution des Yohimbins und einiger Abbauprodukte.* — Dissertation Zurich, 1934, p. 32.

<sup>(2)</sup> Les trois bandes caractéristiques du spectre d'absorption dans l'ultraviolet de la strychnine ont été décelées dès 1934 par BRUSTIER et BLANC (*Bull. de la Soc. chim. de France*, 5<sup>e</sup> série, 1, 1934, p. 712). La courbe qu'ils ont donnée de ce spectre est plus exacte que celle qui a été publiée postérieurement par M. M. JANOT et A. BERTON (*Comptes rendus*, 216, 1943, p. 564).

en constitue, comme l'ont découvert Kotake, Mori et Mitsuwa<sup>(3)</sup>, le groupement chromogène, on ne peut douter de leur similitude (*fig. 2*). On est donc en droit de supposer que le groupement chromogène de l'aspidospermine est le même que celui de la strychnine et qu'en conséquence ces bases sont, l'une et l'autre, des dérivés de la N-acétyl-carbazoline.

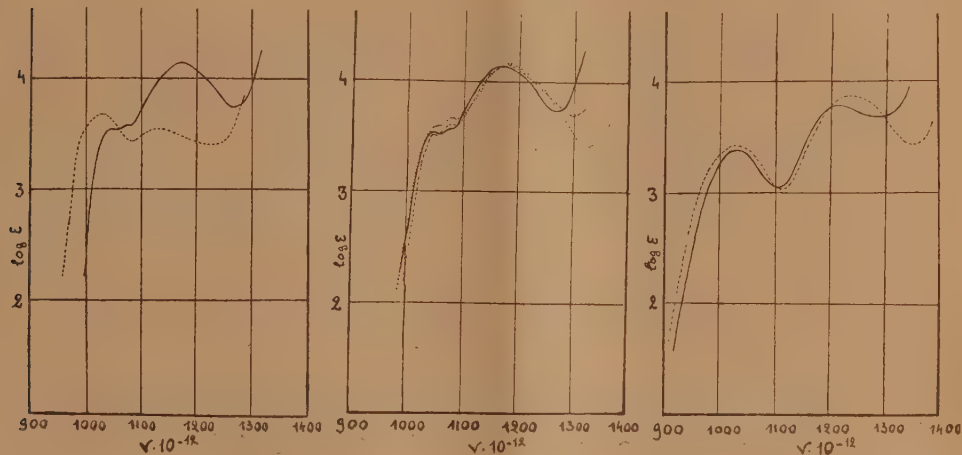


Fig. 1. — Aspidospermine. Fig. 2. — Aspidospermine. Fig. 3. — Désacétyl-aspidospermine.

Maxima : 1038 1072 1172	Maxima : 1043 1075 1181
Minima : 1060 1083 1268	Minima : 1053 1091 1299
----- 6-méthoxy-indol.	..... Trans-9-acétyl-carbazoline.
Maxima : 1027 1132	Maxima : 1045 1075 1185
Minima : 1083 1230	Minima : 1060 1091 1327

Maxima : 1031 1214
Minima : 1107 1293
----- Carbazoline.
Maxima : 1027 1240
Minima : 1113 1348

Dans l'espoir d'affermir notre hypothèse, nous avons désacétylé l'aspidospermine et avons comparé avec celui de la carbazoline le spectre d'absorption dans l'ultraviolet du dérivé ainsi réalisé. La similitude de ces spectres qui apparaît clairement sur notre figure 3 apporte à notre hypothèse la justification qui nous autorise à la formuler aujourd'hui.

#### CHIMIE ORGANIQUE. — Dérivés du 9.10-diaminophénanthrène.

Note (\*) de MM. N.-P. BUU-HOÏ et PIERRE JACQUIGNON, présentée par M. Marcel Délépine.

Le 9.10-diaminophénanthrène, peu étudié jusqu'ici, est un excellent réactif des composés  $\alpha$ -dicarbonylés tels que les  $\alpha$ -dicétones, les  $o$ -quinones, les

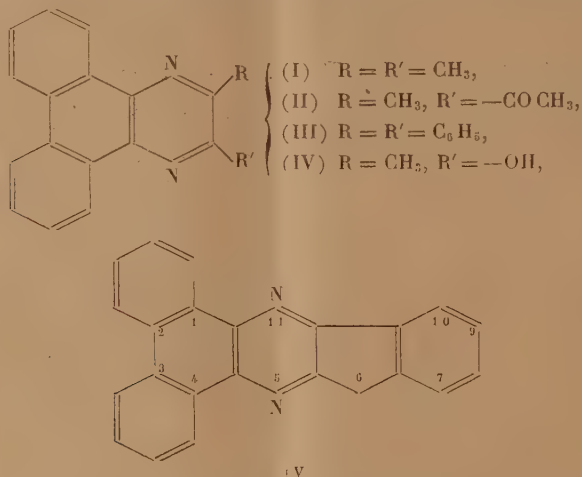
(<sup>3</sup>) *Scient. Papers of the Institute of phys. a. chem. Res. (Tokyo)*, 31, 1937, p. 333.

(\*) Séance du 21 juin 1948.



acides  $\alpha$ -cétoniques, les isatines, etc. Ces condensations qui ont lieu parfois déjà à froid, se font dans l'alcool ou l'acide acétique, avec le dichlorhydrate de l'amine en présence d'acétate de Na. Les pyrazines obtenues sont bien cristallisées, sublimes, et presque toutes infusibles en dessous de  $360^\circ$ ; elles cristallisent bien du nitrobenzène ou de la pyridine et donnent des halochromies intenses avec  $\text{SO}_4\text{H}_2$ . Voici quelques-unes de ces substances :

2.3-diméthyl-5.6.7.8-dibenzoquinoxaline  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_2$  (I) : à partir du diacétyle; longues aiguilles jaunâtres (de l'alcool)  $\text{F} 203^\circ$ ; coloration brun orangé avec  $\text{SO}_4\text{H}_2$ .



2-Méthyl-3-acétyl-5.6.7.8-dibenzoquinoxaline  $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{ON}_2$  (II) : à partir du tricétopentane; aiguilles jaunâtres feutrées (de l'alcool)  $\text{F} 212^\circ$ ; coloration brun orangé avec  $\text{SO}_4\text{H}_2$ .

2.3-Diphényl-5.6.7.8-dibenzoquinoxaline  $\text{C}_{28}\text{H}_{18}\text{N}_2$  (III) à partir du benzile; aiguilles  $\text{F} 272^\circ$ , donnant une coloration violette avec  $\text{SO}_4\text{H}_2$  (1). Traité par  $\text{Cl}_3\text{Al}$  à chaud, se transforme en tétrabenzophénazine (VIII).

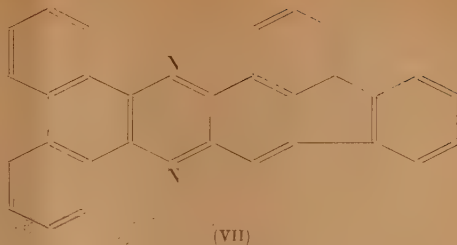
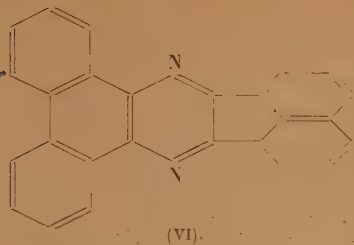
2-Méthyl-3-hydroxy-5.6.7.8-dibenzoquinoxaline  $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{ON}_2$  (IV) : à partir de l'acide pyruvique; aiguilles soyeuses jaunes (de l'alcool) solubles dans les alcalis aqueux; coloration brun rouge avec  $\text{SO}_4\text{H}_2$ .

1.2.3.4-Dibenzoindophénazine  $\text{C}_{22}\text{H}_{13}\text{N}_3$  (V) : à partir de l'isatine; aiguilles soyeuses jaune orangé pâle; coloration rouge bordeaux avec  $\text{SO}_4\text{H}_2$ . La 9-bromo-1.2.3.4-dibenzoindophénazine  $\text{C}_{22}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{Br}$ , préparée à partir de la 5-bromoisatine, cristallise du nitrobenzène en aiguilles soyeuses (coloration rouge violacé avec  $\text{SO}_4\text{H}_2$ ); la 9-nitro-1.2.3.4-dibenzoindophénazine  $\text{C}_{22}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_4$  (à partir de la 5-nitroisatine) constitue des microcristaux ocre clair donnant une coloration violette avec  $\text{SO}_4\text{H}_2$ ; l'acide 1.2.3.4-dibenzoindophénazine-9-carbonique  $\text{C}_{23}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}_3$  (à partir de l'acide isatine-5-carbonique) forme des aiguilles soyeuses très peu solubles dans le nitrobenzène (couleur violet mauve avec  $\text{SO}_4\text{H}_2$ ).

Des dibenzoindophénazines ont aussi été préparées avec la 4.7-diméthylisatine et la

(1) FRIST et ARNSTEIN, *Ber. deutsch. chem. Ges.*, 28, 1895, p. 3180.

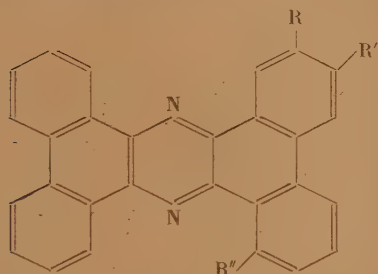
5-bromo-7-méthylisatine (couleur violette avec  $\text{SO}_4\text{H}_2$ ).



*Phénanthrène (9'.10':2.3)-acénaphthyléno (1''.2'':5.6)-pyrazine*  $\text{C}_{26}\text{H}_{14}\text{N}_2$  (VI); à partir de l'acénaphthènequinone; aiguilles brillantes, jaunes; coloration pourpre avec  $\text{SO}_4\text{H}_2$ .

*Phénanthrène (9'.10':2.3)-fluoranthréno (3''.4'':5.6)-pyrazine*  $\text{C}_{30}\text{H}_{16}\text{N}_2$  (VII); à partir de la fluoranthènequinone; fines aiguilles jaunes; coloration bleu violacé avec  $\text{SO}_4\text{H}_2$ .

*Phénanthrène (9'.10':2.3)-réténo (9''.10'':5.6)-pyrazine*  $\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{N}_2$  (IX) : à partir de la



- (VIII)  $\text{R} = \text{R}' = \text{R}'' = \text{H}$ ,  
 (IX)  $\text{R} = i\text{-C}_3\text{H}_7$ ,  $\text{R}' = \text{H}$ ,  $\text{R}'' = \text{CH}_3$ ,  
 (X)  $\text{R} = \text{R}'' = \text{H}$ ,  $\text{R}' = -\text{COCH}_3$ ,  
 (XI)  $\text{R} = \text{R}'' = \text{H}$ ,  $\text{R}' = -\text{C}(\text{CH}_3) = \text{CH}-\text{CH}_3$ .

rétènequinone; aiguilles soyeuses jaune clair; coloration bleu violet avec  $\text{SO}_4\text{H}_2$ .

*3'-Acétyl-diphénanthrène-pyrazine*  $\text{C}_{30}\text{H}_{18}\text{ON}_2$  (X) : à partir de la 3-acétylphénanthrènequinone; aiguilles soyeuses jaune clair (coloration bleu violacé avec  $\text{SO}_4\text{H}_2$ ) convertie par  $\text{IMgC}_2\text{H}_5$  en excès (puis déshydratation du carbinol par la chaleur) en *3'-pseudobutényldiphénanthrène-pyrazine*  $\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{N}_2$  (XI) cristallisant du nitrobenzène en aiguilles jaune pâle (coloration bleu intense avec  $\text{SO}_4\text{H}_2$ ).

*Note.* — Le diaminophénanthrène a été obtenu en réduisant la phénanthrènequinone-dioxime par  $\text{Cl}_2\text{Sn}$ ; dans un but analogue, nous avons préparé la *chrysènequinone-dioxime*  $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2$  (microcristaux jaune verdâtre F 220-225° (décomp.)).

CHIMIE ORGANIQUE. — *Transposition intramoléculaire constatée lors d'une étude de la pyrolyse des esters sulfureux aromatiques.* Note de MM. **DAVID LIBERMANN** et **ANDRÉ ROUAIX**, présentée par M. Marcel Delépine.

En 1934 Carré et Libermann (<sup>1</sup>) ont montré que la plupart des esters sulfureux subissent une décomposition sous l'action de la chaleur. Le mécanisme de

(<sup>1</sup>) CARRÉ et LIBERMANN, *Bull. Soc. Chim.*, 5<sup>e</sup> série, 1, 1934, p. 1248.

cette décomposition varie avec la constitution des radicaux fixés sur l'acide sulfureux : les sulfites arylaliphatiques dont les phényles ne sont séparés de l'oxygène que par un ou deux méthylènes se décomposent en  $\text{SO}_2$  et en éthers-oxydes correspondants; tous les autres sulfites arylaliphatiques, ainsi que les sulfites des alcools aliphatiques primaires à chaîne longue, fournissent en plus du  $\text{SO}_2$  des mélanges équimoléculaires d'hydrocarbures éthyléniques et d'alcools. La pyridine a la faculté d'abaisser catalytiquement le point de décomposition.

Ces résultats ont été confirmés sur le sulfite d' $\alpha$ -carbéthoxy-éthyle par Ritchie (<sup>2</sup>), qui a démontré aussi que les esters carboniques se comportent d'une manière analogue. Harispe (<sup>3</sup>) a prouvé de son côté que la présence de chaînes latérales sur le noyau peut entraîner des perturbations suffisantes pour que ce noyau n'exerce plus son influence habituelle sur l'orientation de la décomposition. Ainsi le sulfite de l'alcool  $\beta$ -(diméthyl-2,4-phényl)-éthylrique ne fournit pas l'éther-oxyde, mais un mélange d'alcool et de styrolène.

Bissinger et Kung (<sup>4</sup>) ont constaté récemment qu'il se forme 8 % d'oxyde d'isopropyle par l'action du chlorure de thionyle sur un excès d'alcool isopropylique, mais ils n'attribuent pas cette réaction à la décomposition thermique du sulfite d'isopropyle. L'un de nous (<sup>5</sup>), enfin, vient de montrer que la pyrolyse du sulfite de cyclohexyle conduit à la formation de l'oxyde de cyclohexyle.

Pour approfondir davantage les relations qui existent entre le mécanisme de la décomposition et la constitution des esters sulfureux, nous avons soumis à la pyrolyse quelques nouveaux sulfites.

Le sulfite de propyl-4 cyclohexyle, distillé sous pression ordinaire, donne un mélange de propyl-4 cyclohexène-1 et de propyl-4 cyclohexanol. La facile décomposition de ce corps avait déjà été signalée par Gauthier (<sup>6</sup>). Le sulfite mixte de propyl-4 cyclohexyle et d'éthyle, préparé par l'action du chlorosulfite d'éthyle sur le propyl-4 cyclohexanol, se décompose déjà au moment de la distillation dans le vide, en donnant du propyl-4 cyclohexène et de l'éthanol. On peut en déduire que l'influence des chaînes latérales constatée par Harispe joue également dans le cas des noyaux hydroaromatiques.

L'influence de la constitution est encore plus prononcée dans le cas des sulfites purement aromatiques : ainsi le sulfite de phényle commence à se décomposer vers 200°; mais si l'on ajoute un peu de pyridine, cette décomposition a lieu déjà à partir de 130-135°. On constate bien le dégagement de  $\text{SO}_2$ , mais le produit final se présente sous la forme d'un sirop foncé, mélange inextricable

---

(<sup>2</sup>) *J. chem. Soc.*, 1935, p. 1054.

(<sup>3</sup>) *Ann. de Chim.*, **6**, 1936, p. 335.

(<sup>4</sup>) *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 1947, p. 2158.

(<sup>5</sup>) LIBERMANN, *Nature*, **160**, 1947, p. 903.

(<sup>6</sup>) *Ann. de Chim.*, **20**, 1945, p. 621.



de composés phénoliques. Il n'en est pas ainsi si l'on effectue la pyrolyse en milieu xylénique.

On chauffe au bain d'huile pendant 4 heures un mélange de 25<sup>g</sup> de sulfite de phényle, 25,5 de pyridine et 100<sup>g</sup> de xylène, de façon à maintenir une ébullition douce. Les gaz dégagés sont absorbés dans une solution de soude, et le xylène retenu par un réfrigérant ascendant. 25,6 de SO<sub>2</sub> sont retrouvés dans la soude après l'opération. Un produit insoluble dans le xylène se sépare sous la forme d'une masse pâteuse qui adhère aux parois du ballon. Après refroidissement, on décante le liquide, on lave le résidu avec un peu de xylène, et l'on chasse le reste du solvant en chauffant au bain d'huile sous pression réduite. Le résidu pèse 15<sup>g</sup> environ. Il est entièrement soluble dans la soude diluée, mais, précipité par un acide minéral, il se transforme rapidement et s'oxyde à l'air libre en formant une masse résineuse noire. Ce même composé, précipité par le gaz carbonique, se conserve indéfiniment et se présente sous la forme d'une poudre légère, grisâtre, insoluble dans le benzène, le xylène et l'éther, mais très facilement soluble dans l'alcool et l'acétone. Il se ramollit vers 90° et fond à 95°. S. trouvé, 13,5 %; calculé pour C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>S, 13,67 %.

Benzoylé par le chlorure de benzoyle en milieu pyridinique, il fournit un dérivé mono-benzoylé C<sub>19</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>S fondant vers 85-90°. Trouvé C, 68 %; H, 4 %; calculé C, 67,45 %; H, 4,1 %.

Son autooxydabilité facile et ses autres propriétés montrent qu'on se trouve en présence d'*hydroxyphénylsulfinate de phényle* (probablement para), isomère du dihydroxydiphénylsulfoxyde (F. 195°).

La couche xylénique cède à la soude 6<sup>g</sup> d'un composé phénolique qui, benzoylé, fond à 115° après cristallisation dans l'alcool.

Le sulfite de β-naphtyle fournit également le sulfinate correspondant. Nous l'avons obtenu par l'action du gaz chlorhydrique sur une solution chloroformique de sulfite. Trouvé S, 9,3 %; calculé S, 9,5 %; F 215°. Ce produit avait déjà été obtenu par Berkenheim et Tchenzoff (7), mais pris à tort pour le sulfite de β-naphtyle, qui fond, lui, à 81°.

L'hydroxyphénylsulfinate de phényle, obtenu avec un rendement de 60 % par la pyrolyse du sulfite de phényle, ne peut guère se former autrement que par une transposition intramoléculaire, suivant le schéma ci-dessous :



LITHOLOGIE. — *Sur la présence de basanites analcimiques en Auvergne.*

Note de M. ROBERT MICHEL, présentée par M. Charles Jacob.

A. Lacroix a décrit en 1924 (1) des laves analcimiques en Afrique du Nord. Ces roches étaient inconnues en France lorsque j'ai signalé (2) que ce sont également des *basanites analcimiques* qui constituent les coulées, d'âge burdi-

(7) BERKENHEIM et TCHENZOFF, *Journal Obchtchei Chimii* (Moscou), 3, 1933, p. 947.

(1) *Comptes rendus*, 178, 1924, p. 529; *Bulletin Volcanologique*, n° 2, 1924, p. 199.

(2) *C. R., som. Soc. géol. de France*, 1946, p. 238.

galien, qui forment le sommet du Plateau de Gergovia, à 7<sup>km</sup> au Sud de Clermont-Ferrand. Ces roches, appelées jusqu'ici basaltes, ont effectivement à l'œil nu un faciès typiquement basaltique, mais l'étude en lame mince révèle qu'elles renferment une quantité notable d'analcime d'origine primaire. Leur composition minéralogique et chimique est la suivante :

*Phénocristaux.* — Quelques cristaux idiomorphes d'olivine dont la composition chimique, déduite de la mesure de l'angle d'axes, varie de 18 % de  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  pour la coulée inférieure à 34 % pour la coulée supérieure. Augite titanifère en cristaux idiomorphes zonés (la teneur en titane augmente progressivement des zones extérieures, où elle peut être nulle, jusqu'à la zone centrale).

*Pâte.* — Nombreux microlites d'andésine à 52-57 % d'albite. Quelques microlites d'augite titanifère. Verre incolore très abondant, riche en très fines aiguilles de pyroxène constituant par endroits une sorte de feutrage. Ce verre renferme des plages minuscules dont la biréfringence est celle de l'analcime. On peut constater sur certaines d'entre elles que l'analcime ne remplit pas secondairement des vacuoles, mais qu'elle appartient à une étape primaire de la cristallisation. En effet, ces plages sont pénétrées par la pâte microlitique et elles comportent en inclusions les mêmes aiguilles de pyroxène que le verre.

*Minerais.* — Cristaux hypidiomorphes de magnétite.

*Minéraux accessoires.* — Biotite en très petites plages xénomorphes. Apatite rare.

*Structure.* — Porphyrique, à pâte microlitique fortement hyalopilitique.

I. *Basanite analcimique à biotite.* — (Coulée sup., versant Nord du Plateau de Gergovia): An. nouv. Prugnard, III. 6'.2 (3).4 [2.1 (2).2 (3).(2) 3].

II. *Basanite analcimique à biotite.* — (Coulée inf. versant Nord du Plateau de Gergovia). An. nouv. Prugnard, III. 6.3.4 [2.1.(2) 3.2].

	I.	II.		I.	II.		I.	II.
$\text{SiO}_2$ .....	42,6	41,4	$\text{CaO}$ .....	11,8	12,1	$\text{MnO}$ .....	0,5	0,2
$\text{Al}_2\text{O}_3$ .....	14,5	14,3	$\text{Na}_2\text{O}$ .....	3,6	3,7	$\text{H}_2\text{O} +$ ....	2,6	3,3
$\text{Fe}_2\text{O}_3$ .....	3,9	5,1	$\text{K}_2\text{O}$ .....	2,9	1,7	$\text{H}_2\text{O} -$ ....	0,7	2,0
$\text{FeO}$ .....	6,4	4,2	$\text{TiO}_2$ .....	3,4	4,7			
$\text{MgO}$ .....	6,1	6,4	$\text{P}_2\text{O}_5$ .....	0,8	0,5	Total...	99,8	99,6

Si l'examen en lames minces ne permet d'avoir que des présomptions sur la présence de l'analcime, les analyses chimiques confirment le diagnostic. Elles montrent d'une part des teneurs assez élevées en  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{Na}_2\text{O}$ ; elles permettent d'autre part de mettre en évidence au calcul un pourcentage élevé de néphéline virtuelle (16,19 % pour la coulée supérieure et 13,92 % pour la coulée inférieure). Ce minéral n'étant pas exprimé minéralogiquement, le déficit de silice ne peut être imputé qu'à l'analcime. Par ailleurs, devant l'impossibilité d'isoler ce minéral par suite de ses dimensions microscopiques, des analyses ont été exécutées sur la partie de la roche pulvérisée soluble à froid dans l'acide chlorhydrique dilué. Le dosage des alcalis dissous donne  $\text{Na}_2\text{O} = 1,1$  et  $\text{K}_2\text{O} = 0,16$  pour cent parties de la roche de la coulée supérieure. Les proportions relatives de soude et de potasse sont analogues à celles qui ont été signalées par A. Lacroix pour les laves analcimiques d'Afrique du Nord et par

E. S. Larsen <sup>(3)</sup> pour les analcimes potassiques primaires des laves des Highwood Mountains.

D'après la nomenclature de A. Lacroix, les *basaltes* de Gergovie doivent donc être appelés des basanites analcimiques.

GÉOLOGIE. — *Sur les relations de l'Archéen et des quartzites de l'Atacora au Dahomey.* Note de M. **ROBERT POUGET**, présentée par M. Charles Jacob.

Le Haut et le Moyen-Dahomey sont formés en grande partie de terrains métamorphiques dans lesquels, depuis H. Hubert <sup>(1)</sup>, on a distingué deux termes superposés nettement différents : un *Archéen* formé d'ortho et de paragneiss avec des venues intrusives diverses, occupant au centre et à l'Est la plus grande partie de la pénéplaine dahoméenne et considéré comme le substratum, sur lequel s'est déposée une puissante série quartzo-schisteuse formant au Nord-Ouest la chaîne de l'*Atacora*, prolongement vers le Nord des monts du Togo.

L'Archéen ainsi défini présente un caractère complexe et imprécis, puisqu'il comprend à la fois des schistes cristallins et des venues granitiques plus ou moins gneissifiées. En fait, c'est l'équivalent du granito-gneissique (P. Legoux) <sup>(2)</sup>, formé de *substratum vraiment archéen* et de venues magmatiques.

D'autre part, l'étude des relations stratigraphiques entre Archéen et quartzites de l'Atacora a fait l'objet d'hypothèses opposées : H. Hubert croyait à une concordance des deux séries; A. Chermette admet une discordance tout en observant par endroits un passage progressif des gneiss aux quartzites; l'essai d'identification des séries anciennes de la boucle du Niger de M. Roques <sup>(3)</sup> implique la discordance de l'Atacora sur l'Archéen, par analogie avec les formations du Dahomey.

La présente Note a pour objet, d'une part de définir au Dahomey un Archéen vrai et des granites postérieurs, d'autre part de préciser les relations de ces deux termes avec la série de l'Atacora.

Je décrirai deux coupes typiques du contact gneiss-quartzites.

I. Dans la région de la Moyenne-Meckrou, au Sud-Est et à l'Est de Compongou, la chaîne des quartzites de l'Atacora est affectée de plissements de direction assez variables (NNE-SSW à NE-SW), décrivant ainsi une sorte d'arc à concavité tournée vers le Sud-Est. Les quartzites surmontent des formations gneissiques qui sont, soit des gneiss à biotite et pyroxène d'origine para (dérivant probablement de calcaires et de marnes) et appartenant

---

<sup>(3)</sup> E. S. LARSEN and B. F. BUIE, *The Amer. Mineralogist*, **23**, 1938, p. 837.

<sup>(1)</sup> *Comptes rendus*, **145**, 1907, p. 692.

<sup>(2)</sup> *Bull. Serv. M. A. O. F.*, n° 4, Dakar, 1939.

<sup>(3)</sup> *C. R. Soc. Géol. de France*, 3 décembre 1945.



à la zone de métamorphisme de gneiss inférieurs, soit des gneiss à muscovite. Les gneiss sont affectés de plissements de direction remarquablement uniforme (NNE-SSW). La discordance entre quartzites et gneiss, si elle n'est nulle part observable directement sur le terrain, apparaît cartographiquement d'une manière indubitable. En effet, la limite orientale des quartzites, c'est-à-dire la ligne de démarcation entre quartzites et gneiss, est une ligne courbe épousant la forme générale en arc de la chaîne. Sur la carte, cette ligne vient recouper les contours rectilignes des zones gneissiques.

II. Au Nord-Ouest de Djougou, les Monts Tannéka sont constitués par un lambeau de quartzites à muscovite détaché et isolé de la chaîne principale de l'Atacora. Leur nature pétrographique et leur tectonique ne peuvent laisser aucun doute quant à leur assimilation à cette dernière. Ils sont affectés de plissements de direction à peu près constante NNE-SSW. Près de Djougou, les quartzites des Tannékas semblent reposer localement sur des paragneiss à muscovite. Au contraire, plus à l'Ouest, dans toute la région de Dompago et au Nord de celle-ci, on voit apparaître sous les quartzites des granites plus ou moins gneissifiés suivant une direction NNE-SSW. Ces granites sont à biotite et souvent à muscovite, généralement à structure largement grenue, mais passant parfois à des faciès porphyroïdes irréguliers. Ils sont hétérogènes, présentent plusieurs phases de mise en place avec auréoles successives de métamorphisme et prennent souvent des faciès de migmatites. Aux abords des quartzites, ils se chargent de muscovite et renferment de nombreuses enclaves de quartzites plus ou moins digérées. Tout en occupant une position sous-jacente par rapport aux quartzites, ce qui leur donne une apparence d'antériorité, les granites sont postérieurs à ceux-ci. Il semble qu'une très grande partie du lambeau de quartzites des Tannékas *flotte* en quelque sorte sur les granites.

Il résulte de ces deux séries d'observations qu'il y a lieu de distinguer dans l'Archéen d'Hubert deux termes bien différenciés :

a. Un *Archéen vrai* formé d'un ensemble de roches cristallophylliennes ortho ou para, présentant des degrés divers de métamorphisme, antérieur aux quartzites de l'Atacora qui le surmontent en discordance.

b. Un ensemble de granites postérieurs aux quartzites qu'ils migmatisent en certains points. Je les appelle *granites post-atacoriens*.

Il est à noter en outre que les gneiss archéens et certains granites post-atacoriens ont pu subir en certains points les effets du métamorphisme plus ou moins intense qui a affecté l'Atacora. Il en résulte l'apparition de minéraux secondaires et parfois une concordance de la schistosité cristallophyllienne pouvant masquer la discordance stratigraphique dans le cas de gneiss archéens. Ceci explique le passage progressif des quartzites aux gneiss signalé précédemment.

GÉOLOGIE. — *Constitution géologique du Zegher (Fezzan).*

Note de M. ANDRÉ CORNET, présentée par M. Charles Jacob.

A l'Ouest d'une ligne Edri-Oubari, l'Erg d'Oubari (*Edeyen* des cartes) semble à peu près vierge de toute exploration. Les cartes indiquent pourtant un vaste espace non encombré de sables au sein de cet immense ensemble dunaire et le désignent sous le nom de *Hamada Zegher*. En décembre 1947,

j'ai pu reconnaître cette région, indiquée par les géologues italiens comme formée de *Grès de Nubie*.

Abordé par le Nord, le Zegher se présente comme une vaste plaine en contre-bas des dunes. Le sol est un *reg* autochtone calcaire, constitué par un cailloutis de concrétions calcaires grises, dures, contenant de petits grains de quartz, et constamment indépendantes en surface les unes des autres.

Le sous-sol est visible au puits comblé de Timenocaline (longitude E.  $11^{\circ}28'11''$ , latitude N.  $27^{\circ}06'48''$ , d'après un levé à la boussole d'Edri à Oubari) où une petite falaise permet de relever la coupe suivante :

De bas en haut :

- 1° Calcaire à entroques, visible dans les déblais du puits;
- 2° Calcaire violacé ou gris, à grain fin, avec filonnets et interstratifications de calcite :  $2^m$ ;
- 3° Poudingue grossier à ciment gréseux jaune ocreux, et galets de calcaire gris, à gros Brachiopodes roulés :  $0^m,25$  à  $0^m,50$ ;
- 4° Marnes grises à nodules calcaires durs, avec intercalations de calcaire à calcite bien développée :  $4^m$ ;
- 5° Calcaire gris clair, dur, fin ou cristallin, avec Brachiopodes :  $3^m$ ;
- 6° Grès violacés en minces dalles, quelques passées blanches ou brunes à ciment de calcite d'orientation unique, et bois silicifiés :  $8$  à  $10^m$ ;
- 7° Calcaire gris, violacé, à grands cristaux de calcite, ou calcaire gris bleu scoriacé :  $4$  à  $5^m$ ;
- 8° Poudingue grossier brun, à ciment calcaire contenant des grains de sable et des cailloux quartzeux :  $1^m$ ;
- 9° Reg calcaire : quelques décimètres.

D'après N. Menchikoff, le Brachiopode du niveau 3 serait un *Productus* du groupe de *semireticulatus*; celui du niveau 5, un *Athyris*. Les bancs 3 à 5 sont donc dinantiens, probablement viséens. Ils sont sub-horizontaux.

Les grès à bois silicifiés du niveau 6 ravinent légèrement les calcaires sous-jacents; ils ne sont pas toujours présents et les calcaires du niveau 7 peuvent reposer directement sur l'horizon à Brachiopodes n° 5.

Le pendage de la partie inférieure est trop faible pour affirmer l'existence d'une discordance, mais il y a une lacune entre les niveaux 5 et 6.

Le poudingue grossier n° 8 recouvre tout indistinctement d'une couverture horizontale; le sol (ou *reg*) qui lui est directement superposé est formé des mêmes éléments, soit qu'il en représente la désagrégation superficielle, soit au contraire que le poudingue résulte d'un cimentage ayant scellé en une seule masse les concrétions calcaires visibles dans le reg ainsi que tous les éléments, quartz et grès, qui s'y trouvent mêlés. L'ensemble poudingue et sol concrétionné correspond assez bien à la corniche supérieure des *hamadas* du Sahara algérien où un poudingue est souvent surmonté d'une carapace travertineuse.

Des observations altimétriques m'ont montré que le Zegher s'élève du Nord au Sud (de  $467^m$  à  $500^m$ ). Le reg calcaire qui constitue son sol se prolonge sous l'erg au Nord-Est et au Sud-Est où on le voit apparaître dans les dépressions

interdunaires. Son altitude décroît vers le Nord-Est et vers le Sud-Est. La région de Timenocaline constitue donc le sommet d'une voûte topographique très surbaissée.

L'affleurement des calcaires dinantiens à Timenocaline, à une altitude voisine de 490<sup>m</sup>, confirme l'existence d'un anticlinal WSW-ENE dont l'axe passerait au Nord de Serdelès et à l'Ouest d'Edri, hypothèse déjà émise par M. Lelubre<sup>(1)</sup> à la suite de sa découverte de schistes à Graptolites à Bir-el-Gasr (à l'Ouest d'Edri).

Au point de vue hydrologique, l'existence de cet anticlinal est très importante : il ferme vers le Nord-Ouest la cuvette synclinale fezzanaise qui constitue un bassin artésien bien individualisé. L'existence du puits (actuellement comblé) de Timenocaline permet de penser que les nappes carbonifères ont ici un niveau piézométrique voisin de 460 à 470<sup>m</sup>.

GÉOLOGIE. — *Interprétation géologique des anomalies de la pesanteur en Méditerranée.* Note (\*) de M. HENRI DE CIZANCOURT, présentée par M. Pierre Lejay.

L'interprétation des anomalies de Bouguer négatives ne présente aucune difficulté quel que soit le système de compensation adopté. La signification des anomalies positives, par contre, est plus obscure, car les hypothèses de Pratt ou d'Airy peuvent conduire à des solutions géologiquement improbables. Je donnerai comme exemple l'anomalie de 200<sup>mgal</sup> environ qui correspond entre les Baléares et la côte algérienne à l'élément structural défini comme *bourrelet liminaire* par P. Fallot.

L'étude de cette anomalie sensiblement cylindrique a été faite à partir de diverses hypothèses conduisant aux conséquences suivantes :

1° En concentrant la masse sur l'axe d'un cylindre on réalise l'interprétation la plus profonde possible physiquement. On trouve  $h = 80^{\text{km}}$ . Le rayon  $R$  ainsi que la section  $\pi R^2$  dépendent de l'excès de densité, la combinaison  $\sigma \pi R^2$  étant seule définie. En prenant avec R. A. Daly  $\sigma = 0,2$ , on arrive pour la masse perturbatrice à des densités supérieures ou égales à celles des roches les plus basiques et il ne semble pas possible d'aller au delà de cette limite. On trouve dans ces conditions  $R = 43^{\text{km}}$ . Il faut alors admettre le remplacement d'un volume considérable (6000<sup>km<sup>3</sup></sup> par kilomètre de longueur suivant l'axe). Un batholite de 80<sup>km</sup> de hauteur et d'autant de largeur n'est peut-être pas inconcevable, mais il est au moins difficilement admissible.

2° En supposant un cylindre de section rectangulaire, on constate que la difficulté reste la même.

(1) *Comptes rendus*, 222, 1946, p. 1403-1404.

(\*) Séance du 7 juin 1948.



3° En plaçant une masse trapézoïdale à une faible profondeur (de l'ordre de  $14^{km}$ ), ce qui concorde avec l'hypothèse d'Airy, on doit supposer l'envahissement de 70 à 100 % de la croûte par un magma basaltique, un volume remplacé de plus de  $2000^{km^3}$  par kilomètre de longueur et une extension transversale du phénomène à plus de  $130^{km}$  à partir de l'axe. L'absurdité de cette hypothèse est évidente car s'il est peut-être possible de concevoir l'amincissement de la croûte sialique sur certains espaces océaniques, on ne voit pas comment celle-ci aurait pu disparaître en Méditerranée au cours de l'orogénèse alpine donc à une date géologique récente.

Enfin l'hypothèse des courants de convection de Vening-Meinesz paraît difficilement applicable aux problèmes méditerranéens, par suite de la valeur élevée des anomalies, de leur localisation dans des bandes étroites et de l'alternance de zones négatives et positives.

Ainsi les hypothèses précédentes, physiquement possibles, sont néanmoins difficilement acceptables par le géologue. Ceci montre comment la découverte d'anomalies positives considérables en Méditerranée doit nous amener à préciser certains concepts tectoniques.

La séismologie a montré par l'étude des séismes à foyers profonds que la déformation de l'asthénosphère pouvait intéresser plusieurs centaines de kilomètres, et d'autre part, l'application à la tectonique profonde de considérations générales sur la déformation plastique permet d'envisager la localisation de la déformation dans des zones dites plastifiées et l'existence de surfaces de cisaillement formant deux systèmes orthogonaux et de pendage voisin de  $45^\circ$  au moins à partir d'une certaine profondeur, valeur qui est confirmée par l'étude des séismes à foyers profonds. J'ai été ainsi amené à envisager l'existence de synclinaux et anticlinaux de fond caractérisés, les premiers par l'établissement d'une gouttière s'atténuant progressivement en profondeur, les seconds par un noyau profond très comprimé et par l'atténuation du plissement vers la surface. De ce fait et par suite de l'augmentation des densités avec la profondeur, le synclinal amène une couche plus légère au niveau d'une couche de densité plus grande et l'inverse est vrai pour l'anticlinal. Quelles que soient la valeur absolue de la densité et sa loi de variation avec la profondeur, l'anticlinal acquerra une densité supérieure et le synclinal une densité inférieure à celle des zones non déformées. J'ai calculé <sup>(1)</sup> les masses perturbatrices en ramenant les surfaces de discontinuité limitant les anticlinaux et synclinaux de fond, à des plans à  $45^\circ$ .

Cette hypothèse est compatible avec les faits observés en ce qui concerne la forme des anomalies, et elle peut d'autre part servir de base à des calculs d'isostasie. La solution qui consiste (Pratt, Airy) à considérer la croûte comme se

---

(1) *La tectonique profonde de la Syrie et du Liban. Essai d'interprétation géologique des mesures gravimétriques.* Beyrouth (à l'impression).

ramenant à des prismes verticaux indépendants entre eux, est certainement très éloignée de la réalité géologique, et ici, au contraire, l'équilibre des unités structurales est envisagé en comparant l'altitude moyenne calculée à l'altitude observée. On constate alors que dans plusieurs cas jusqu'ici étudiés (Syrie-Liban, Pyrénées, Méditerranée Occidentale) un équilibre isostatique à peu près parfait est réalisé, alors que les méthodes classiques font apparaître des anomalies parfois très fortes atteignant 50 à 100 mgal en Méditerranée Occidentale.

La constatation de cet état d'équilibre semble pouvoir être considérée, sinon comme une confirmation définitive, du moins comme une présomption en faveur des hypothèses envisagées.

GÉOGRAPHIE PHYSIQUE. — *Sur la structure de l'Antiliban et de l'Hermon.*

Note (\*) de M. ÉTIENNE DE VAUMAS, présentée par M. Emmanuel de Martonne.

Pas plus qu'au Liban, la notion de *horst* n'est applicable à l'Antiliban et à l'Hermon. Ce sont des plis de fond ou à grand rayon de courbure, d'un style semblable mais non identique à celui de leur grand voisin de l'Ouest. On peut y distinguer quatre sections du Nord au Sud :

I. *L'Antiliban jusqu'au parallèle de Baalbeck.* — Il commence par une terminaison périnclinale qui plonge sous la steppe de Homs.

Entre el Qaa et Baalbeck, ses couches s'élèvent rapidement depuis la Bekaa ; puis une pliure les ramène à l'horizontale et elles forment un plateau d'une quinzaine de kilomètres de largeur, affecté de deux légères ondulations synclinales ; enfin une contre-pliure les fait se redresser à nouveau et la crête même de la chaîne est formée par un anticlinal qui culmine en moyenne vers 2400<sup>m</sup>.

L'ensemble monte du Nord vers le Sud où se trouve le sommet de l'Antiliban (Talaat Moussa, 2629<sup>m</sup>) ; en même temps, la différence d'altitude entre le plateau et la crête a tendance à s'atténuer par exhaussement plus rapide de celui-là.

Il n'y a pas trace de faille longitudinale. Peut-être existe-t-il une ou deux failles transversales ; la similitude des horizons stratigraphiques et le chaos rocheux rendent difficile leur mise en évidence.

II. *L'Antiliban, du parallèle de Baalbeck à celui de Zebedani.* — La pliure occidentale de la chaîne émigre du bord de la Bekaa qu'elle suivait précédemment vers l'intérieur du massif qu'elle recoupe obliquement. Extrêmement forte, elle se transforme en un anticlinal très dissymétrique, peut-être faillé, qui suit la vallée de Serrhaya ; celle-ci a évolué en Bray. Du signal de Baalbeck (2195<sup>m</sup>) au signal de Chékif (2420<sup>m</sup>), l'axe orographique est formé par l'énorme crête du versant oriental de l'anticlinal dont les couches

---

(\*) Séance du 14 juin 1948.

descendent vers le plateau supérieur du Qalamoun; cet axe ne prolonge donc pas celui de la section précédente, il est situé plus à l'Ouest.

III. *L'ensellement du Barada (du parallèle de Zebedani à celui de la pointe N. de l'Hermon).* — Il est considérable et mesure une vingtaine de kilomètres de largeur. Sa dénivellation est d'au moins 1000<sup>m</sup> par rapport à l'Antiliban et de plusieurs milliers de mètres par rapport à l'Hermon; les axes structuraux de ces deux massifs se raccordent dans cet ensellement par le petit Djebel Mazar (faillé à l'Ouest). Sa gouttière a déterminé la percolation des eaux qui donne naissance au Barada et a ouvert une voie de passage transversale dans le massif; c'est cette double cause qui a donné naissance à la Ghouta et à la ville de Damas.

L'axe de l'Antiliban-Hermon est flanqué vers l'Ouest: 1° par le profond synclinal de Zebedani qui se poursuit, tout en s'atténuant beaucoup, par le poljé de Deir el Achair et Rakhlé, jusqu'à hauteur du signal de l'Hermon-centre; 2° par l'anticlinal aigu des Aiguilles blanches (faillé à l'Est) qui se prolonge par le Djebel sans nom <sup>(1)</sup>, jusqu'à hauteur de Rachaya; 3° par un plateau qui, au sud de la route Beyrouth-Damas, se creuse en synclinal (poljés de Kefer Qouq); 4° par une pliure qui marque la retombée du massif sur la Bekaa.

IV. *Le massif de l'Hermon.* — C'est un formidable anticlinal de jurassique moyen qui culmine à 2814<sup>m</sup>. Si l'on tient compte de l'épaisseur des couches enlevées ainsi que de la grande fracture de Chebaa qui a abaissé le noyau central, il a dû perdre plusieurs milliers de mètres.

Il est déjeté vers le Sud-Est; une faille située de ce côté augmente encore la dissymétrie du relief. Un alignement de thalwegs semble indiquer que cette faille rejoint celle du Dj. Mazar et celle de la vallée de Serrhaya (si toutefois celle-ci existe réellement). Au cas où il s'agirait bien d'une fracture unique, il est à noter qu'elle passerait d'un bord à l'autre de l'axe structural et orographique de l'Antiliban-Hermon.

*L'allure longitudinale.* — Les culminations et abaissements d'axe ont déjà été signalés. Les axes structuraux sont NNE-SSO; ils déterminent les principaux axes orographiques qui ne coïncident pas toujours avec l'axe orographique général du massif, un peu plus incliné sur le méridien qu'ils ne le sont.

Comme pour le Liban, une incurvation des lignes structurales vers la Méditerranée se produit au Sud: l'Hermon est déjà d'orientation NE-SO.

*Conclusions.* — Ce sont presque les mêmes que pour le Liban. L'Antiliban et l'Hermon constituent un pli de fond propagé dans le socle syro-arabe; leur orientation comme leur dissymétrie indiquent une origine taurique; les plissements ont une influence quasi exclusive dans la genèse des massifs; les

---

(1) Vaste anticlinal surbaissé, situé entre les synclinaux signalés au 1° et au 3° et se terminant au Nord, au village de Helloua, il culmine à 1731<sup>m</sup>.



fractures longitudinales n'ont qu'une importance locale; les failles transversales paraissent inexistantes.

L'Antiliban et l'Hermon comme la Bekaa sont, à la différence du Liban situé de l'autre côté de la fracture syrienne, solidaires du socle syro-arabe.

**SÉISMOLOGIE.** — *Les séismes et les noyaux de roches basiques dans les massifs centraux alpins.* Note de M. **NICOLAS OULIANOFF**, présentée par M. Charles Jacob.

Les séismes enregistrés à courte distance de l'épicentre fournissent l'occasion remarquable d'ausculter la croûte terrestre et de saisir les lignes directrices de sa structure. Un cas intéressant de cette espèce se présenta à la suite du tremblement de terre du 25 janvier 1946 dans le Valais. J'ai eu déjà l'occasion d'examiner le comportement de certaines ondes sismiques produites lors des nombreuses répliques enregistrées par les quatre stations suisses : Neuchâtel, Bâle, Zürich et Coire <sup>(1)</sup>. En examinant la phase correspondant à l'enveloppe granitique, j'ai pu obtenir la confirmation de l'existence réelle de deux anciennes chaînes de granites : les massifs du Mont-Blanc et des Vosges d'une part, et de l'Aar et de la Forêt Noire de l'autre.

Ici, j'étudierai les particularités d'une autre catégorie d'ondes, notamment celles qui ont cheminé dans des zones plus profondes. Chaque séismographe utilisé commence par un impétu de très faible amplitude, rapidement suivi par une oscillation sensiblement plus importante.

Ces deux phases appartiennent aux ondes primaires, propagées les unes dans l'enveloppe granitique, les autres par la zone sous-jacente. Cette dernière phase est la plus rapide. La désignation respective de ces ondes serait donc  $P^*$  et  $\bar{P}$  (ou  $P_g$  d'après la notation de Jeffreys). Les moyennes des décalages entre les temps d'arrivée des  $P^*$  et  $P_g$ , ont été constatées sur les séismogrammes des répliques enregistrées aux quatre stations suisses :

Stations.	Distance épicentre-station.	$TP_g - TP^*$ .
Neuchâtel .....	86,4	2,6 s
Bâle .....	135,7	1,3
Zürich .....	142,6	1,6
Coire .....	166,5	2,2

Le décalage entre les temps d'arrivée des phases  $P^*$  et  $P_g$  n'augmente pas avec la distance. Ceci ne s'explique pas seulement par les variations de la profondeur à laquelle se trouve la zone intermédiaire suivant chacune des quatre directions. Si la vitesse moyenne de propagation dans la zone intermédiaire est égale à 7,5 km/sec, et si nous admettons, pour la première série des calculs des

<sup>(1)</sup> *Bull. Soc. géol. de France*, 5<sup>e</sup> série, 17, 1947, p. 39-54.

profondeurs, que la limite entre la zone dite granitique et la zone intermédiaire reste partout horizontale, tandis que l'hypocentre se trouve à la profondeur de  $10^{\text{km}}$  <sup>(2)</sup>, voici les résultats, auxquels on arrive alors pour chacun des quatre profils :

Dans la direction de Neuchâtel l'épaisseur de la zone dite granitique serait de  $9^{\text{km}}$ ;

Dans la direction de Bâle elle serait de  $28^{\text{km}}$ ;

Dans la direction de Zurich, de  $31^{\text{km}}, 5$ ;

Dans la direction de Coire, de  $39^{\text{km}}, 5$ .

Par contre, si avec Salonen <sup>(3)</sup> nous considérons que sous les Alpes, l'épaisseur du Sial atteint  $40^{\text{km}}$ , que sous l'avant-pays elle baisse à  $25^{\text{km}}$  et que la limite entre la couche intermédiaire et la zone dite granitique reste parallèle à la limite entre le Sial et le Sima, nos calculs subiront un certain changement. Voici pour les quatre profils ce que l'on obtient dans ces conditions :

Dans la direction de Neuchâtel, l'épaisseur de la couche granitique serait de  $16,5^{\text{km}}$  pour la région épicertrale, et de  $2^{\text{km}}$  pour la région voisine de Neuchâtel;

Dans la direction de Bâle, les chiffres correspondants seraient  $37^{\text{km}}$  et  $22^{\text{km}}, 5$ ;

Dans la direction de Zurich, ces valeurs s'expriment par  $38^{\text{km}}, 5$  et  $23^{\text{km}}, 5$ ;

Dans la direction de Coire, les épaisseurs correspondantes seraient de  $37^{\text{km}}$  et de  $27^{\text{km}}$ .

En comparant ces résultats, nous arrivons à la conclusion que la zone dans laquelle se trouve la station de Neuchâtel serait caractérisée par le noyau de roches basiques le plus puissant et particulièrement rapproché de la surface de la Terre. Nous constatons ensuite que le profil passant par Bâle est marqué par une épaisseur de formations granitiques plus faible que celles trouvées suivant la direction de Zurich et suivant celle de Coire. Nous pouvons donc admettre que la dorsale granitique jalonnée par le massif de l'Aar et par celui de la Forêt Noire possède, dans sa partie occidentale, un noyau de roches basiques, situé toutefois vers une profondeur plus considérable que pour la dorsale reliant les massifs du Mont-Blanc et des Vosges.

Le résultat obtenu pour la direction de Coire est également instructif. Entre l'hypocentre et la station de Coire, les ondes sismiques suivent la direction des puissantes cassures alpines. Ces dernières ont entraîné l'empilement de lames gigantesques de granite. Le calcul montre avec évidence que cette tectonique avait déterminé le refoulement vers la profondeur des roches basiques de la zone intermédiaire et l'accumulation particulière à leur place d'un matériel granitique.

<sup>(2)</sup> N. OULIANOFF, *Bull. de la Soc. vaud. des Sc. nat.*, 63, 1947, et *Bull. des Lab. géol., minér., géophys. et du musée géol.* N. 83, 1947, Lausanne.

<sup>(3)</sup> Ueber die Erdkrustendicke und die isostatische Kompensation in den Schweizer Alpen (*Annales Acad. scient. Fennicæ*, 1932).

Tels sont les résultats de l'analyse du comportement des ondes  $P^*$  par rapport aux ondes  $P_g$ , résultats qui confirment d'une part nos conceptions tectoniques déjà acquises antérieurement et qui y apportent d'autre part de nouveaux et précieux compléments.

MÉTÉOROLOGIE. — *Sur la répartition statistique des vitesses du vent en un lieu donné.* Note (\*) de MM. **ARMAND PAGNON** et **LUCIEN ROMANI**, présentée par M. Joseph Pérès.

La répartition des vitesses du vent en un lieu est habituellement représentée par une courbe dite *courbe des vitesses classées* (1).

L'ordonnée de la courbe est la fraction  $\theta$  d'une durée très grande  $T$  pendant laquelle la vitesse du vent a excédé une certaine valeur  $v$  portée en abscisse.

Si dans un lieu donné,  $T$  augmente indéfiniment, la courbe se stabilise au bout de quelques années et prend l'aspect représenté sur la figure 1 (Saint-Inglevert,  $T = 11$  ans).

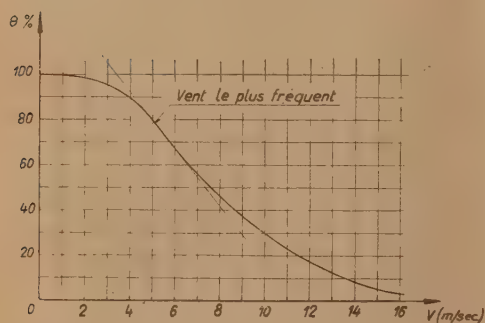


Fig. 1. — Courbes des vitesses classées.

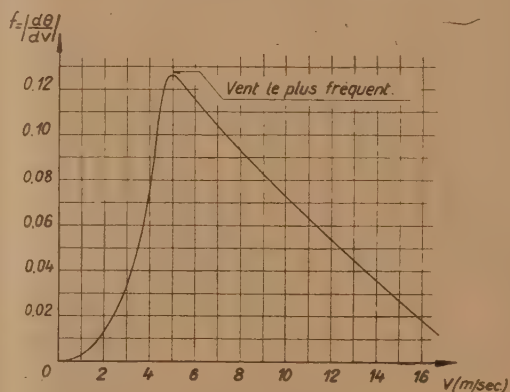


Fig. 2. — Fonction de fréquence.

La dérivée  $d\theta/dv$  (prise en valeur absolue) de cette courbe est la fonction de fréquence de la vitesse  $v$ . Elle est représentée sur la figure 2; on voit qu'elle n'est pas du type Laplace-Gauss puisqu'elle est dissymétrique. Mais il en est ainsi pour beaucoup de phénomènes qui obéissent non pas à une loi de Laplace-Gauss, proprement dite, mais à une loi de Gibrat (2).

Pour savoir si une courbe telle que celle de la figure 1 représente bien une telle loi, on emploie un diagramme dit *log-probabilités* où l'abscisse est  $\log(v - v_0)$ ,  $v_0$  étant une constante petite ou nulle, et dont l'ordonnée est proportionnelle à  $z$

(\*) Séance du 14 juin 1948.

(1) P. AILLERET, *Revue générale de l'Électricité*, 55, mars 1946, p. 103-108.

(2) *Bulletin de la Statistique Générale de la France*, 19, 1930, p. 469.



définie par

$$Q = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^z e^{-z^2} dz.$$

Dans un tel diagramme la loi de Gibrat est représentée par une ligne droite.

Nous avons utilisé cette méthode pour de nombreuses stations françaises (Saint-Inglevert, Brest, Perpignan, Le Puy, Paris-Tour-Eiffel à différentes époques de l'année, etc.).

Toutes ces stations fournissent un diagramme de même type composé de deux segments très sensiblement rectilignes se raccordant à angle presque aigu pour une valeur de  $v - v_0$  généralement comprise entre 8 et 14 m/sec.

La figure 3 représente encore à titre d'exemple la station de Saint-Inglevert.

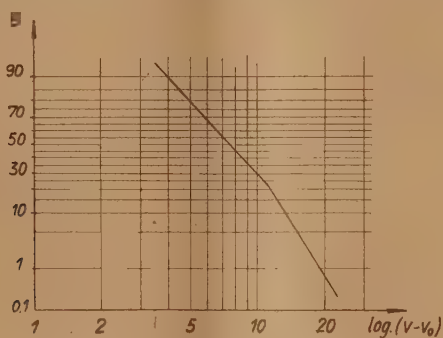


Fig. 3. — Diagramme log. probabilités.

Tout se passe donc comme si les causes du vent constituaient deux groupes distincts : l'un régissant les vents faibles, l'autre les vents forts, et chacun d'eux fournissant séparément une loi de Gibrat particulière qui se combine avec celle de l'autre.

Une loi de Gibrat comportant trois constantes (dont une est souvent nulle), la courbe des vitesses classées est donc une courbe à 6 paramètres (qui peuvent se réduire à quatre). En principe, on peut déterminer ces 6 paramètres à partir de 6 points de la courbe, mais c'est pratiquement difficile. On peut aussi procéder par approximations successives en déterminant séparément, suivant la méthode habituelle, chaque loi de Gibrat, au moyen d'un seul segment rectiligne considéré comme indépendant. Le diagramme log-probabilités fournit ainsi immédiatement des valeurs approchées des inconnues qu'il est facile de retoucher ensuite.

L'interprétation physique nous paraît être la suivante :

Les vents faibles, très fréquents, sont gouvernés par des causes locales (vent du gradient); ils correspondent à un champ de pression continu non perturbé. Au contraire les vents forts, plus rares, sont engendrés principalement par des perturbations cycloniques dont les causes, d'origine lointaine, sont

tout à fait indépendantes de celles des vents faibles. Ils correspondent à des tourbillons d'axes verticaux se déplaçant à grande vitesse.

Cette interprétation est confirmée par l'étude du vent en altitude <sup>(2)</sup>.

ANATOMIE VÉGÉTALE. — *Trachéides aréolées du type cycadéen dans le genre Pæonia; leur intérêt au point de vue systématique et phylogénétique.* Note de M. ROBERT LEMESLE, présentée par M. René Souèges.

La plupart des systématiciens classent le genre *Pæonia* dans la famille des Renonculacées et la tribu des Pæoniées.

Cependant Worsdell <sup>(1)</sup>, considérant certaines particularités de la fleur, de la graine, et surtout l'organisation des formations libéro-ligneuses du *Pæonia*, estimait qu'il se rapproche davantage des Calycanthacées et des Magnoliacées. Puis Kumazawa <sup>(2)</sup> signale dans les vaisseaux du bois de ce genre la présence de perforations scalariformes; ce caractère le distingue des Renonculacées chez lesquelles on observe toujours la perforation simple. Ces auteurs en concluaient qu'il doit constituer le représentant d'une famille distincte : les Pæoniacées.

La nature exacte des éléments fibreux du bois du *Pæonia* n'ayant jamais été élucidée, nous avons entrepris l'étude structurale des espèces suivantes :

*P. Moutan* Sims. et *P. Delavayi* Franch., originaires de Chine, qui offrent un port frutescent; *P. officinalis* Retz. d'Europe centrale et méridionale, *P. corallina* Retz. d'Asie-Mineure, *P. peregrina* Mill. et *P. tenuifolia* L. d'Arménie, *P. Wittmanniana* Stev. du Su-tchuen, *P. albiflora* Pall. de Mandchourie, *P. anomala* L. du Thibet, *P. obovata* Max. de Mongolie, *P. Emodi* Wall. des Indes orientales, et *P. Browni* Dougl. de Californie (ces dix dernières espèces sont des plantes herbacées).

Chez le *P. Moutan* et le *P. Delavayi*, les fibres du xylème sont pourvues, sur toutes leurs faces, de ponctuations aréolées circulaires à fentes obliques et croisées en X (trachéides du type cycadéen). Leurs cavités communiquent plutôt rarement par des perforations simples; les *trachéides vraies* sont ici plus nombreuses que les *trachéides ouvertes*. Leur longueur varie ordinairement de 150 à 300  $\mu$ , mais elle peut atteindre jusqu'à 400  $\mu$ . Le diamètre des aréoles est d'environ 7  $\mu$ . Les faces internes de ces trachéides présentent le plus souvent la striation spiralo-réticulée.

Dans les tiges des dix autres espèces, les fibres du bois secondaire diffèrent des précédentes par leur longueur plus accentuée; mais leurs faces sont toujours pourvues de ponctuations aréolées à ouvertures obliques et croisées; le diamètre des aréoles est cependant plus petit (4-6  $\mu$ ). Ici les cavités des fibres communiquent assez fréquemment entre elles

<sup>(1)</sup> Cf. R. TROCHON, *Technique et Science aéronautiques*, fasc. VI, 1947, p. 366, fig. 9.

<sup>(2)</sup> *Journ. of Bot.*, 46, 1908, p. 114.

<sup>(3)</sup> *Bot Mag.*, Tokyo, 49, 1935, p. 306.

par des perforations simples; puis on constate l'absence de striation spiralo-réticulée. Nous observons ainsi, chez ces dix espèces herbacées, la coexistence de *trachéides vraies* et de *trachéides ouvertes* à face interne lisse.

Le genre *Pæonia* est donc caractérisé par la présence constante, dans le bois secondaire, de trachéides aréolées du type cycadéen. Le xylème des tiges de certaines *Renonculacées* à formations ligneuses secondaires bien développées, renferme des éléments fibreux de nature fort différente : Nous constatons, par exemple, chez l'*Helleborus fœtidus* L. l'existence exclusive de fibres libriformes, et chez le *Xanthorrhiza apifolia* L'Hérit, la grande prédominance de ces mêmes éléments auxquels se joignent quelques amas de fibres trachéides.

Cette particularité structurale que nous avons découverte chez le *Pæonia* constitue un argument nouveau, lequel contribue à séparer ce genre des *Renonculacées* pour le classer dans la famille des *Pæoniacées*.

Nos observations viennent par ailleurs renforcer les conceptions phylogénétiques de Hallier <sup>(3)</sup>; cet auteur isolait lui aussi les *Pæoniacées* et leur fixait dans l'arbre généalogique des Ranales, un rang inférieur à celui des *Renonculacées*. Il attirait l'attention sur leurs graines volumineuses à tégument luisant et à large hile; on doit tenir compte aussi chez le *Pæonia*, de l'absence de démarcation nette entre les sépales, les bractées et les véritables feuilles, disposition primitive qui ne se retrouve pas chez les *Renonculacées*. Or les trachéides aréolées du type cycadéen constituent un indice d'archaïsme, lequel se montre en corrélation avec la perforation scalariforme des vaisseaux. La présence de fibres libriformes dans le xylème de l'*Helleborus* et du *Xanthorrhiza* coïncide avec la perforation simple des vaisseaux pour révéler un degré d'évolution plus marqué.

Ces caractères histologiques se joignent ainsi aux données de la morphologie externe pour permettre aux phylogénistes de placer la famille des *Pæoniacées* au-dessous des *Renonculacées* dans l'échelle des Dicotylédones Apocarpales.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Culture de la moelle d'Aucuba japonica et ses particularités*. Note de M. FRANÇOIS NYSTÉRAKIS, présentée par M. Joseph Magrou.

On s'est parfois demandé si les échecs éprouvés par les précurseurs de la culture des tissus végétaux ne seraient pas dus, au moins en partie, au fait qu'ils s'étaient adressés à des cellules ou à des tissus bien différenciés. Différentes recherches ont démontré que, si le tissu cambial est le matériel de choix, les parenchymes vasculaire et libérien de certains végétaux sont susceptibles de proliférer, au moins dans une certaine mesure (Gautheret).

(3). *Arch. néerl. Sc. ex. et nat.*, série, 3, I, 1912, p. 146.



En partant d'une culture de tissus de Vigne à prolifération rapide, Morel a pu isoler un parenchyme comprenant un seul type cellulaire.

Nous avons voulu voir si un parenchyme dépourvu de faisceaux libéro-ligneux et constitué par des cellules bien différenciées était capable de donner en culture un tissu identique. La moelle nous a paru un matériel tout indiqué, d'autant plus que ce tissu, dont le rôle est souvent moins important que celui des autres parties de la plante, pouvait nous réserver des surprises. Nous avons choisi la moelle d'*Aucuba*, dans laquelle nous avons observé des quantités importantes de chlorophylle <sup>(1)</sup>.

Des fragments de moelle d'un diamètre de 5<sup>mm</sup> et d'une longueur de 3 à 4<sup>cm</sup> ont été prélevés aseptiquement, le 16 juin 1947, sur des tiges de deux ans et placés sur des milieux gélosés bien définis <sup>(2)</sup>.

La première manifestation de ces cultures est l'apparition, sur la partie du fragment émergeant du substratum, de cellules filamenteuses, ressemblant au *pseudothalle* signalé par Gautheret sur d'autres tissus en culture, sans la moindre formation, comme cela se produit généralement, d'un parenchyme comprenant plusieurs types cellulaires. Ces filaments se ramifient abondamment à partir d'un point donné et produisent de courtes ramifications dendritiques pourvues de chlorophylle et ayant une organisation propre. Au bout de 40 à 60 jours, un volumineux amas, constitué par la juxtaposition de ces arbuscules filamenteux, recouvre la partie libre du fragment de moelle.

Nous avons voulu voir s'il serait possible d'obtenir des cultures indéfinies des cellules filamenteuses. Le 5 janvier 1948, nous avons repiqué sur des milieux gélosés des plages filamenteuses de 2 à 4<sup>mm</sup> de diamètre prélevées avec 1 ou 2 assises de cellules de l'explantat. Pendant le premier mois, par suite de brusques variations de température <sup>(3)</sup>, la croissance a été très faible; certaines cultures même sont mortes; quelques-unes, cependant, ont survécu, mais leur croissance est arrêtée; les cultures initiales non repiquées se sont comportées de la même façon.

En janvier, février et mars 1948, de nouvelles cultures de moelle d'*Aucuba* sur différents milieux nous ont donné les mêmes résultats que les premières. L'époque du prélèvement sur la plante semble jouer un rôle assez important sur le départ de la filamentisation, mais, par la suite, les écarts initiaux tendent à disparaître. Nous indiquerons ultérieurement les particularités que nous a révélées l'étude cytologique ainsi que nos observations sur les milieux les plus convenables.

---

<sup>(1)</sup> *Bull. Soc. Bot. France*, 95, 1948 (à l'impression).

<sup>(2)</sup> Surtout dans les milieux de Gautheret, Knop solution normale + hétéro-auxine + levure + glucose; Knop + saccharose + éléments olygodynamiques.

<sup>(3)</sup> Des accidents de laboratoire ne nous ont pas permis d'utiliser les étuves.

Ces expériences nous permettent de formuler les conclusions suivantes :  
1° Le parenchyme bien différencié de la moelle d'*Acuba* prolifère sur différents milieux synthétiques et donne naissance uniquement à des arbuscules filamenteux pourvus de chlorophylle et possédant une organisation propre; après repiquage, la croissance de ces filaments se poursuit pendant quelque temps, puis s'arrête, bien qu'ils restent vivants;

2° Il serait possible d'obtenir le passage de la forme cellulaire des végétaux supérieurs à la forme filamenteuse, qui caractérise la plupart des Champignons.

Cette particularité, que présentent les cellules de la moelle d'*Acuba* en culture, nè manque pas d'intérêt.

CHIMIE AGRICOLE. — *Sur le mécanisme de la fixation lente des phosphates par une argile de sol.* Note de MM. **GEORGES BARBIER** et **JEAN CHABANNES**, présentée par M. Albert Demolon.

Nous avons montré <sup>(1)</sup> que la fixation des phosphates par une argile de sol ferrugineuse présente d'étroites analogies avec celle à laquelle donnent lieu des argiles pures, cristallisées, exemptes de sesquioxides libres, à la condition que le temps de contact entre l'argile et la solution phosphatée ne soit pas trop long (une à quelques heures). On peut en conclure que la présence de sesquioxides libres n'est pas la cause prédominante de la fixation des phosphates dans le sol à son début. Nous établirons ici que l'accroissement progressif de la fixation qui s'observe ultérieurement dans le cas d'une argile de sol, ne se produit pas, ou à peine, dans le cas de minéraux argileux proprement dits, et qu'en conséquence la fixation lente des phosphates par l'argile étudiée, extraite d'un sous-sol de limon, dépend de la présence d'autres constituants.

Des suspensions aqueuses d'argile, additionnées d'une solution de phosphate ne devenant pas saturée, ont été agitées mécaniquement pendant un temps variable, puis centrifugées; on a dosé ensuite  $P_2O_5$  demeuré en solution. Les proportions d'argile, d'eau et de phosphates ont été choisies de telle sorte qu'après l'adsorption initiale des phosphates, la concentration de ceux-ci dans le solvant soit approximativement la même dans tous les essais. L'argile a été en général maintenue floculée par un sulfate 0,015 N. Le milieu ne renfermait dans chaque cas qu'un seul cation échangeable.

Les résultats sont exprimés en équivalents d'acide phosphorique ( $PO_4/3$ ) fixés par 100 équivalents d'argile (l'équivalence des argiles étant appréciée d'après leur capacité pour les bases). On a déterminé, d'autre part, la fraction de  $P_2O_5$  fixé rapidement extractible par  $SO_4 H_2$  dilué, selon la technique décrite antérieurement <sup>(2)</sup>.

(1) *Comptes rendus*, 226, 1948, p. 749 et 1036.

(2) *Comptes rendus*, 223, 1947, p. 1178.

Nature et état de l'argile.	Phosphates fixés par l'argile après				Accroissement de la fixation de 3 heures à 17 jours.	Fraction des phosphates fixés après 17 jours, extractible par $\text{SO}_4\text{H}_2$ dilué.
	3 heures.	5 jours.	17 jours.	77 jours.		
Kaolinite Ca—pH=7,4.....	3,01	3,30	3,27	—	0,26	94%
» Na—pH=7,4.....	0,85	1,05	1,40	—	0,54	100
Montmorillonite Ca—pH=7,4..	1,30	1,69	1,86	2,68	0,56	79
Argile de sol Ca—pH=7,7.....	7,65	9,60	10,8	—	3,15	55
» Ca—pH=7,5 non floculée.....	5,85	7,20	8,65	—	2,80	50
Argile de sol K—pH=7,0.....	3,85	7,05	7,70	—	3,85	—
» Na—pH=7,8.....	1,25	1,75	3,50	—	2,25	—
Kaolinite H—pH=3,3.....	0,25	1,12	1,82	—	1,57	70
Argile de sol H—pH=3,2.....	2,0	9,8	11,2	—	9,2	24

De ces résultats, découlent les faits suivants :

1° Dans les argiles pures, la progression de la fixation au cours du temps est beaucoup moins marquée que dans l'argile de sol. Un état d'équilibre s'établit rapidement dans le cas de la kaolinite calcique. La montmorillonite calcique donne lieu à une fixation qui augmente pendant longtemps, mais beaucoup plus lentement que pour l'argile de sol. Ce comportement particulier de la montmorillonite peut être attribué à sa structure ouverte.

2° D'une façon générale, il n'existe pas de relation entre l'importance de l'adsorption initiale et l'intensité de la fixation lente. La nature des cations échangeables (autres que  $\text{H}^+$ ), influe peu sur la progression de la fixation au cours du temps, alors qu'elle modifie considérablement l'adsorption initiale. Ceci ressort nettement, en particulier, de la comparaison des argiles calcique et sodique.

3° L'acidification du milieu entrave fortement l'adsorption initiale, alors qu'elle favorise considérablement la fixation lente, notamment par l'argile de sol. La kaolinite maintenue à pH 3,3 fixe lentement des ions phosphoriques, en même temps que sa teneur en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  extractible par le tartrate d'ammonium neutre s'accroît.

4° Après contact prolongé, la fraction de  $\text{P}_2\text{O}_5$  fixé extractible par l'acide sulfurique dilué, est toujours plus élevée pour les argiles pures que pour l'argile de sol. Nous avons constaté par ailleurs, que l'acide phosphorique fixé par un gel mixte de silice et d'hydroxyde ferrique, à l'état calcique neutre, est difficilement extractible par les acides dilués (34% dans les mêmes conditions que ci-dessus). Ces résultats peuvent s'interpréter en admettant que l'hydroxyde ferrique joue un rôle essentiel dans la fixation lente des phosphates par l'argile étudiée.

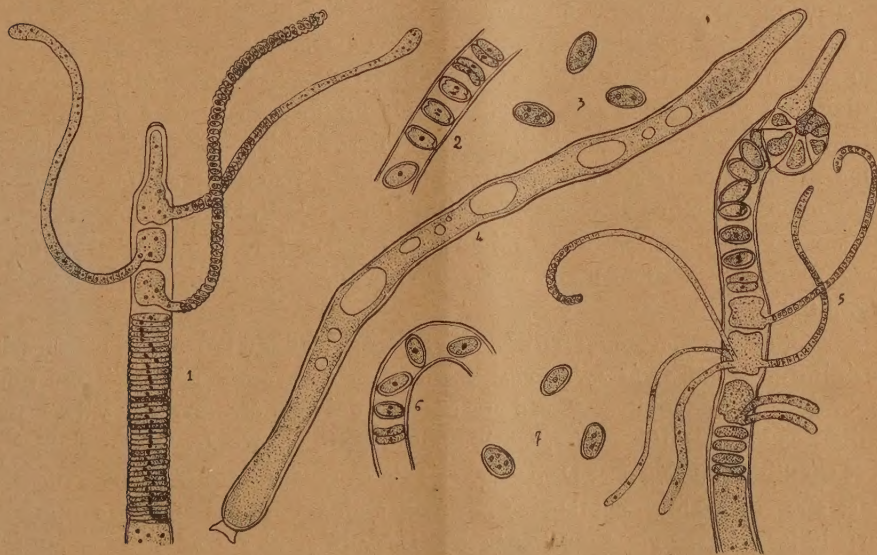
*Conclusion.* — Les faits exposés montrent que la fixation lente des phosphates dans le sol diffère essentiellement, dans son mécanisme, de l'adsorption rapide



initiale. On ne saurait admettre que l'une et l'autre soient la conséquence d'une réaction de même nature qui se produirait d'abord à la surface externe des particules, puis qui pénétrerait lentement à l'intérieur du réseau des argiles cristallisées. Notre manière de voir est conforme au fait, déjà signalé par nous <sup>(2)</sup>, qu'au cours de la fixation des phosphates par un sol de limon, les premières liaisons contractées par les ions phosphoriques sont rompues facilement par des acides dilués, contrairement aux combinaisons formées ultérieurement, qui sont facilement dissociables par les alcalis dilués. Nous n'avons pas constaté la formation de ces dernières en quantité importante dans des minéraux argileux exempts de sesquioxides libres.

PROTISTOLOGIE. — *La reproduction sexuée chez Palavascia philoscii Tuzet et Manier et chez Palavascia sphæromæ, nouvelle espèce de Palavasciées parasite de Sphæroma serratum F.* Note (\*) de M<sup>lles</sup> **ODETTE TUZET** et **JEHANNE-FRANÇOISE MANIER**, présentée par M. Louis Fage.

Nous avons déjà décrit <sup>(1)</sup> les formes végétatives de *Palavascia philoscii* et sa reproduction par microconidies. Pendant la période qui précède la mue des



*Philoscia Couchii*, sous les trois articles plurinucléés qui ont donné naissance aux filaments à microconidies, on voit le thalle se découper en rondelles uninucléées entassées comme des pièces de monnaie (fig. 1). Quatre à cinq de

(\*) Séance du 21 juin 1948.

(1) *Comptes rendus*, 224, 1947, p. 1854.



ces cellules discoïdes germent pour donner des microconidies, comme les trois éléments apicaux. Mais ce stade peut manquer, il y a alors une précipitation de l'évolution du parasite qui est probablement en rapport avec l'état de la *Philoscia*. Les cellules discoïdes uninucléées s'unissent deux à deux et donnent des éléments plus gros, à un seul noyau, qui se transformeront en spores durables (fig. 2). Le noyau de la copula va subir deux divisions successives et donner des spores durables à 4 noyaux (fig. 3).

Dans le rectum des *Sphaeroma serratum* F. de l'Étang de Thau nous avons trouvé un parasite eccriniforme voisin de *Palavascia philoscii* et que nous nommons *Palavascia sphaeromæ* n. sp. Les thalles végétatifs adultes sont de plus grandes dimensions que ceux de *Palavascia philoscii*; ils peuvent atteindre 2500  $\mu$ . de long sur 33  $\mu$ . d'épaisseur. Le pavillon de fixation est net, l'apex est séparé du reste du filament par un étranglement. Comme chez *Palavascia philoscii* il existe une zone protoplasmique centrale claire et une zone de protoplasme dense périphérique. Le vacuome est très important et les vacuoles plus volumineuses que celles des Eccrinides (fig. 4).

Tant que dure la période végétative, le protophyte est un filament onduleux se courbant à peine. A l'approche de la période de reproduction, la région distale s'enroule pour former une boucle complète. Une cloison distale apparaît alors et isole un article terminal qui dégénérera. En dessous apparaissent d'autres cloisons qui limitent des loges plus larges que hautes. A l'intérieur de ces loges le comportement des îlots cytoplasmiques ainsi isolés est différent.

Il peut y avoir formation de filaments à microconidies uninucléées. Souvent d'une même loge, partent plusieurs filaments (fig. 5), alors que chez *Palavascia philoscii* chaque article ne fournit qu'un filament. D'autres loges donnent naissance à des spores durables à 4 noyaux rappelant beaucoup celles de *Palavascia philoscii* et se formant après un phénomène semblable de sexualité (fig. 5-6-7).

En résumé, les *Sphaeroma serratum* de l'Étang de Thau hébergent un parasite eccriniforme *Palavascia sphaeromæ* voisin des *Palavascia philoscii* que nous avons déjà fait connaître. Ces deux espèces doivent être groupées dans une famille, celle des *Palavasciées*, famille faisant le passage entre les Eccrinides et les Harpellides de Léger et Duboscq. Les *Palavasciées* ont un thalle syncytial et des spores durables, comme les Eccrinides, des conidies latérales comme les Harpellides (la reproduction sexuée des Harpellides n'est pas encore connue). Ces spores durables se forment par union de deux cellules uninucléées. Comme chez les Eccrinides (Tuzet et Manier, 1948) <sup>(2)</sup>, les formes végétatives sont haploïdes, seule la copula est diploïde. Les deux mitoses successives qui ont lieu dans la spore après la fécondation sont réductives; elles rétablissent le nombre haploïde dans les thalles.

---

(<sup>2</sup>) *Comptes rendus*, 226, 1948, p. 1312.



CHIMIE PHYSIOLOGIQUE. — *Interdépendance des actions vitaminiques A et E sur le système génital mâle du Lapin*. Note de M<sup>me</sup> MARIE-LOUISE CHEVREL et M. MARCEL CORMIER, présentée par M. Maurice Javillier.

La carence en vitamine E exerce sur les glandes génitales mâles une action spécifique, étroitement liée à la teneur des rations en vitamine A. Sur le Lapin, cette interdépendance se manifeste par la nécessité de la présence du tocophérol dans les rations pour obtenir une carence A complète (<sup>1</sup>). Elle se manifeste aussi par l'action combinée des deux vitamines sur les lésions d'inanition et par la modification des lésions de carence E sous l'influence des variations de la teneur en vitamine A des régimes.

*Action des vitamines E et A sur les lésions d'inanition.* — I. Chez des lapins inanitiés (survie 20 jours), l'administration de vitamine E (au début : 15<sup>me</sup> de tocophérol en injection sous-cutanée, puis chaque jour 1<sup>me</sup> d'acétate de tocophérol par la bouche) ne modifie pas les lésions testiculaires, analogues chez traités et témoins.

II. Des animaux inanitiés ont reçu journellement de 10000 à 20000 unités de vitamine A (soluté huileux) par voie buccale. Sous cette influence la durée de survie des animaux se raccourcit légèrement (11 à 18 jours). Les lésions testiculaires sont discrètes, l'exfoliation est minime; la dégénérescence des éléments cellulaires se traduit par la présence de quelques plasmods multinucléés au sein de l'épithélium séminifère. Malgré une importante perte de poids attribuable à la toxicité des produits du métabolisme de la vitamine A, il est remarquable de noter le rôle protecteur de la vitamine A vis-à-vis des éléments de la gonade.

III. D'autres animaux inanitiés ont reçu, au début, 300000 unités de vitamine A et 0<sup>es</sup>,20 de tocophérol, puis, chaque jour, 1<sup>re</sup> de tocophérol; leur survie n'a été que de 10 à 14 jours. Le parenchyme testiculaire est resté sensiblement normal. L'action freinatrice de la vitamine A sur les lésions testiculaires d'inanition est renforcée par la présence de vitamine E qui, seule, n'exerce sur ces mêmes lésions aucune action empêchante.

*Modification des lésions testiculaires de carence en vitamine E sous l'influence de variations de la teneur en vitamine A du régime.* — A. Régime sans vitamine E contenant des doses décroissantes de vitamine A. — 1<sup>o</sup> Des animaux pubères soumis au régime B. R. d'Evans ont reçu journellement 55000 U. I. de vitamine A. Leur survie a été en moyenne de 20 jours. Il n'existait chez eux aucune lésion testiculaire, la survie ayant été inférieure au délai nécessaire à l'apparition des lésions testiculaires de carence E.

---

(<sup>1</sup>) M. L. CHEVREL et M. CORMIER, *Comptes rendus*, 226, 1948, p. 2013.



2° Des animaux pubères soumis au même régime ont reçu 20 000 U. I. de vitamine A par jour. Leur survie a été inférieure à 40 jours. L'examen histologique a montré que les tubes séminifères atteints sont déjà nombreux, qu'il existe des lésions de chromatolyse avec aspect en bague et exceptionnellement des cellules géantes. Il y a des spermatozoïdes dans l'épididyme et peu d'éléments dégénérés exfoliés.

3° Des animaux pubères, soumis au même régime, ont reçu journellement 7 000 U. I. de vitamine A. Leur survie a alors été de 45 jours en moyenne. Les lésions histologiques du testicule sont marquées : chromatolyse nucléaire, avec aspect en bague; formation de quelques plasmodes multinucléés; dans la lumière des tubes séminifères et les canaux épидидymaires, nombreux éléments cellulaires provenant de l'exfoliation de la paroi séminifère et peu de spermatozoïdes. L'épithélium de revêtement des canaux épидидymaires présente une intense activité sécrétoire. Cet aspect se rapproche déjà sensiblement de celui décrit par Evans chez les animaux soumis à son régime de base qui ne contient que 1 200 U. I. de vitamine A pour 100<sup>g</sup> de régime.

B. Régime ne contenant ni vitamine A ni vitamine E. — Nos expériences nous ayant montré que le Lapin possède une réserve hépatique considérable de vitamine A, nous avons supprimé du régime les vitamines E et A. Dans ces conditions, la durée de survie a été variable (30 à 140 jours). Les animaux n'ont jamais présenté de xérophtalmie et leur foie au moment du sacrifice renfermait encore des doses notables de vitamine A (pour le plus long temps de carence, 138 U. I. par gramme). Les testicules sont fortement atrophiés. L'examen histologique révèle une atrophie complète de la presque totalité des tubes séminifères avec présence de nombreux plasmodes multinucléés.

*Conclusion.* — L'interdépendance des vitamines A et E est mise en relief chez le Lapin par leur action combinée sur les lésions testiculaires d'inanition. Celles-ci sont améliorées par l'administration de vitamine A, mais l'action empêchante qu'exerce la vitamine A est renforcée lorsqu'à la vitamine A on associe la vitamine E. De plus, les lésions testiculaires consécutives à la carence E sont modifiables par la teneur en vitamine A des régimes. Plus la teneur en vitamine A est élevée, plus la survie est courte et moins les lésions sont intenses. La ration de base d'Evans contient encore trop de vitamine A pour que les lésions de carence E atteignent leur intensité maxima. Mais la suppression totale de la vitamine A du régime, sans déterminer de carence A, entraîne des lésions de l'appareil génital considérables et comparables à celles décrites par Evans et Mason chez le Rat.